

---

**Synthese von Polyanionen des Siliciums, Germaniums und  
Zinns in flüssigem Ammoniak unter besonderer  
Berücksichtigung von organosubstituierten Stanniden  
sowie Untersuchungen zum Lösungs- und  
Kristallisationsverhalten von Acetyliden**



Dissertation zur Erlangung des  
Doktorgrades der Naturwissenschaften (Dr. rer. nat.)  
der Fakultät Chemie und Pharmazie  
der Universität Regensburg

vorgelegt von  
Markus Hamberger  
aus Rosenheim

im Jahr 2013

---

---

Die experimentellen Untersuchungen zur vorliegenden Arbeit entstanden in der Zeit vom März 2009 bis April 2012 am Institut für Anorganische Chemie der naturwissenschaftlichen Fakultät IV für Chemie und Pharmazie der Universität Regensburg unter der Anleitung von Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber.

Promotionsgesuch eingereicht:            Februar 2013

Prüfungsausschuss:

Vorsitz:	Prof. Dr. R. Wolf
Erster Gutachter:	Prof. Dr. N. Korber
Zweiter Gutachter:	Prof. Dr. A. Pfitzner
Dritter Prüfer:	Prof. Dr. B. König

---



---

## Danksagung

Meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr. Nikolaus Korber möchte ich ausdrücklich für die interessante Themenstellung und die dabei erhaltenen, großen Freiheiten danken. Trotz seines außergewöhnlichen Engagements in- und außerhalb der eigenen Fakultät – unter anderem seines Einsatzes für die Belange der Lehrerbildung als RUL-Leiter – hatte er immer ein offenes Ohr und war stets bereit, sich für Gespräche und Diskussionen mit seinen Doktoranden Zeit zu nehmen.

Desweiteren gilt mein Dank:

- Herrn Prof. Dr. Arno Pfitzner für die Erstellung des Zweitgutachtens.
- Herrn Prof. Dr. Uwe Ruschewitz und Stefan Liebig von der Universität zu Köln für die spannende und ertragreiche Kooperation sowie für die Ermöglichung eines kurzen Forschungsbesuches in Köln und den damit verbundenen, interessanten Diskussionen.
- Herrn Dr. Manfred Zabel und Sabine Stempfhuber für die Betreuung an der IPDS I; insbesondere für die zügige Hilfe bei den vielen kleinen Sperenzchen, von denen die altersschwache IPDS I mit jeder Woche mehr zeigte.
- Herrn Dr. Bodensteiner für die Betreuung an der Supernova; vor allem für die Hilfe auch an den vielen Messwochenenden (gilt natürlich ebenso für Herrn Zabel).
- Frau Dr. Martina Andratschke für die Aufnahme von Pulverdiffraktogrammen.
- den Kollegen vom Lehrstuhl Scheer für die Möglichkeit, „schnelle“ IR-Messungen durchzuführen.
- den Mitarbeitern von der Mechanikwerkstatt für die zügigen Reparaturen von fast allem (inkl. des Crystal Cap Systems).
- dem Fonds der chemischen Industrie für ein Stipendium während meiner Zulassungsarbeit.
- den ehemaligen StudienkollegInnen von benachbarten Lehrstühlen für den regelmäßigen Austausch und die amüsanten Mensabesuche.
- in dieser Aufreihung zwar zuletzt, aber dafür mit deutlichem recency effect behaftet, meinen Kollegen vom Arbeitskreis Korber für die vergnügliche Zeit und stete Hilfsbereitschaft bei allen angefallenen Arbeiten oder aufgetretenen Schwierigkeiten.

Neben der fachwissenschaftlichen Arbeit waren die letzten Jahre von meiner Tätigkeit für Naturwissenschaft und Technik geprägt. Für die Ermöglichung dieser äußerst herausfordernden und abwechslungsreichen Tätigkeit in der Lehre möchte ich Frau Prof. Dr. Anja Göhring herzlich danken. Auch wenn es nicht immer leicht war, das richtige Maß zwischen den Lehr- und Organisationsanforderungen dieses sich im Aufbau befindlichen Studienfachs und dem Vorantreiben meiner Forschungstätigkeiten in der AC zu finden, möchte ich diesen „Blick über den Tellerrand“ auf keinen Fall missen. Dazu beigetragen haben nicht zuletzt auch meine NWT-Kollegen, denen ich an dieser Stelle danken möchte.

Ein großes Dankeschön möchte ich meiner Familie aussprechen, die mich seit jeher auf meinem Lebensweg unterstützt.

Ganz besonders möchte ich mich bei meiner Gattin Susanne bedanken, die mich über die gesamte Zeit meiner Promotion begleitet hat, mich zur rechten Zeit der vielen Arbeit entriss, aber mich auch verständnisvoll ermuntert und mir den Rücken freigehalten hat, als die Baustellen immer mehr wurden – und mich nun auch noch als Referendar ertragen muss.

---

---

*Die Wissenschaft fängt eigentlich erst da an, interessant zu werden, wo sie aufhört.*

Justus Liebig (1803-1873)

---

# Inhaltsverzeichnis

---

## Inhaltsverzeichnis

<b>I</b>	<b>Einleitung</b>	8
<b>II</b>	<b>Allgemeiner Teil</b>	12
1	Arbeitstechniken	12
1.1	Arbeiten unter Inertbedingungen	12
1.2	Arbeiten mit flüssigem Ammoniak	13
2	Analytische Methoden und verwendete Software	14
2.1	Einkristallpräparation	14
2.2	Einkristallstrukturanalyse	15
2.3	Pulverdiffraktometrie	16
2.4	NMR-Messungen	16
2.5	IR-Spektroskopie	16
2.6	Verwendete Software	16
2.7	Bestimmung von Wasserstoffbrücken	17
<b>III</b>	<b>Spezieller Teil</b>	19
1	Edukte	19
1.1	Alkali-, Erdalkalimetalle und sonstige Ausgangssubstanzen	19
1.2	Weitere Edukte	20
2	Untersuchungen zum Solvations- und Kristallisationsverhalten von Acetyliden in flüssigem Ammoniak	21
2.1	Einführung	21
2.2	Darstellung von Monoalkalimetallhydrogenacetyliden und Dialkalimetallacetyliden	23
2.2.1	Monoalkalimetallhydrogenacetylide $A^I C_2H$ mit $A^I = Li-Cs$	23
2.2.2	Dialkalimetallacetylide $A^I_2 C_2$ mit $A^I = Li-Cs$	23
2.3	Acetylid-Ammoniakate	24
2.3.1	$K_2 C_2 \cdot 2NH_3$	24
2.3.2	$Rb_2 C_2 \cdot 2NH_3$	29
2.3.3	$Cs_2 C_2 \cdot 7NH_3$	36
2.3.4	Diskussion	42
2.4	Hydrogenacetylid-Ammoniakate	45
2.4.1	$[Li(NH_3)_4]C_2H$	45
2.4.2	$[Cs@18\text{-Krone-}6(NH_3)_4]C_2H$	51

---

---

2.4.3 Diskussion.....	57
<b>2.5 Aufschlussreiche Chelatreakanzderivate und „Nebenprodukte“ resultierend aus Acetylid-Solvatationsansätzen in flüssigem Ammoniak .....</b>	<b>59</b>
2.5.1 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – Ein Dien als 18-Krone-6-Derivat.....	59
2.5.2 $\text{Na}@\{(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_2-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2)\} \cdot 2\text{NH}_3$ – Ein einfach geöffnetes [2.2.2]crypt-Molekül.....	64
2.5.3 $\{[\text{K}@\text{N}(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_2]\text{K}_2\}_2 \cdot 16\text{NH}_3$ und $\{[\text{Rb}@\text{N}(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})(-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O})_2]\text{Rb}_2\}_2 \cdot 16\text{NH}_3$ : Zwei isostrukturelle, dreifach geöffnete [2.2.2]crypt-Moleküle.....	69
2.5.4 $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]\text{H}_2\text{C}=\text{CHO} \cdot 2\text{NH}_3$ – Ein Vinylalkoholat-Ammoniakat ....	75
2.5.5 $[18\text{-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{H}_2$ – Ein Acetylen enthaltendes Cokristallisat.....	80
2.5.6 Diskussion.....	85
<b>2.6 Schlussfolgerungen und Diskussion .....</b>	<b>90</b>
<b>3 Organosubstituierte (Poly-)Anionen des Zinns und des Bleis.....</b>	<b>93</b>
<b>3.1 Einführung.....</b>	<b>93</b>
<b>3.2 Darstellung von Organozinnverbindungen .....</b>	<b>97</b>
3.2.1 Darstellung von Polydibutylstannan .....	98
3.2.2 Darstellung von Di- <i>n</i> -propylzinndichlorid .....	99
3.2.3 Darstellung von Di( $\omega$ -propylphenyl)zinndichlorid.....	100
<b>3.3 N-Butylsubstituierte <i>catena</i>-Stannide .....</b>	<b>101</b>
3.3.1 $[\text{Na}@(12\text{-Krone-4})_2]\text{Sn}_3\text{Bu}_6$ .....	101
3.3.2 $\{[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2 18\text{-Krone-6}\}\text{Sn}_4\text{Bu}_8 \cdot 5\text{NH}_3$ .....	107
3.3.3 $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_4\text{Bu}_8$ .....	111
<b>3.4 Phenylsubstituierte Distannide .....</b>	<b>117</b>
3.4.1 $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .....	117
3.4.2 $\{[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .....	122
3.4.3 $[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ .....	128
3.4.4 Diskussion.....	133
<b>3.5 Ein phenylierter Oxostannid-Cluster .....</b>	<b>137</b>
3.5.1 $[(\text{K}@18\text{-Krone-6})_2(\text{NH}_3)_5][18\text{-Krone-6}(\text{NH}_3)]\{\text{K}_2[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]\}_2 \cdot 14\text{NH}_3$ ....	137
3.5.2 Diskussion.....	142
<b>3.6 Diphenylmonostannide.....</b>	<b>144</b>
3.6.1 $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$ .....	144
3.6.2 $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$ .....	148
3.6.3 Diskussion.....	152
<b>3.7 Ein Triphenylmonoplumbid .....</b>	<b>153</b>

---

3.7.1	[K@18-Krone-6]PbPh <sub>3</sub> .....	153
3.7.2	Diskussion.....	158
3.8	<b>Reduktion von Organozinnverbindungen: Neue Zugänge zu bekannten Verbindungen</b> .....	159
3.9	<b>Zusammenfassung und Ausblick</b> .....	160
4	<b>Clusteranionen des Siliciums, des Germaniums sowie des Zinns</b> .....	164
4.1	<b>Einführung</b> .....	164
4.2	<b>Tetratetrelid-Cluster Si<sub>4</sub><sup>4-</sup>, Ge<sub>4</sub><sup>2-</sup> und Sn<sub>4</sub><sup>4-</sup></b> .....	166
4.2.1	K <sub>3</sub> (K <sub>0.62</sub> Rb <sub>0.38</sub> )Si <sub>4</sub> .....	166
4.2.2	Ba <sub>2</sub> Cl <sub>2</sub> Ge <sub>4</sub> · 18NH <sub>3</sub> .....	172
4.2.3	Na[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>3</sub> Sn <sub>4</sub> .....	181
4.3	<b>Nonatetrelid-Cluster Tt<sub>9</sub><sup>4-</sup> (Tt = Si, Ge, Sn)</b> .....	189
4.3.1	Rb <sub>8</sub> [[Ni(CO) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> (μ-Si <sub>9</sub> ) <sub>2</sub> ] · 16NH <sub>3</sub> .....	189
4.3.2	[K@[2.2.2]crypt] <sub>3</sub> (PPh <sub>3</sub> )Ge <sub>9</sub> · 5NH <sub>3</sub> .....	198
4.3.3	Cs[(Cs@18-Krone-6) <sub>3</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ]Sn <sub>9</sub> · NH <sub>3</sub> .....	204
4.4	<b>Neue Zugänge zu bereits bekannten Tetrelidverbindungen</b> .....	211
4.5	<b>Kurze Zusammenfassung</b> .....	212
5	<b>Ein Tritellurid-Ammoniakat</b> .....	213
5.1	<b>Einführung</b> .....	213
5.2	<b>[K@18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> · 2NH<sub>3</sub></b> .....	214
5.2.1	Durchführung .....	214
5.2.2	Röntgenographische Charakterisierung .....	214
5.2.3	Strukturbeschreibung .....	216
5.3	<b>Diskussion</b> .....	219
IV	<b>Zusammenfassung</b> .....	221
V	<b>Ausblick</b> .....	223
VI	<b>Anhang</b> .....	224
1	<b>Pulverdiffraktogramme</b> .....	224
2	<b>Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter</b> .....	226
VII	<b>Literaturverzeichnis</b> .....	228

---

# I Einleitung

Ein kleines, aber umso beachtlicheres Teilgebiet der Anorganischen Chemie stellt die Chemie der sich in negativen Oxidationszuständen befindlichen Halbmetalle und Metalle der *p*-Block-Elemente dar. Trotz dieses metallischen Charakters vermögen selbst Elemente wie beispielsweise Zinn oder Blei Elektronen aufzunehmen. Interessanterweise geht damit auch eine Änderung der Reaktivität einher: Ein entscheidendes Merkmal jener anionischen Metall- und Halbmetallelemente ist ihre deutliche Tendenz zur Cluster- oder Kettenbildung – ganz im Gegensatz zu ihren positiv geladenen Zuständen, wie beispielsweise  $\text{Sn}^{2+}$  oder  $\text{Sn}^{4+}$ . Dieser negative Oxidationszustand wird indes durch formal vollständigen (Valenz-)Elektronenübertrag von elektropositiven Elementen (wie Alkali- oder Erdalkalimetalle, sowie Seltenerdmetalle) auf die erwähnten, stärker elektronegativen *p*-Block-Elemente erreicht. Bei den dadurch entstehenden *Zintl*-Phasen handelt es sich folglich um elektroneutrale, intermetallische Verbindungen.<sup>[1,2]</sup> Jene *Zintl*-Phasen werden vornehmlich durch Festkörperreaktionen erhalten und weisen anionische Teilstrukturen auf, die meist zu großen Teilen auf kovalenten Bindungsanteilen basieren.<sup>[3]</sup> In den grundlegendsten Fällen entspricht dieses Anionenteilgitter in seiner Atomanordnung einer Elementstruktur gleicher Valenzelektronenkonfiguration (beispielsweise entspricht die Thallium-Teilstruktur in NaTl der Anordnung der Atome in Diamant<sup>[4]</sup>). Das Bestreben der am Aufbau der Anionenstruktur beteiligten Atome, die Oktettkonfiguration zu erreichen, hat zur Folge, dass in vielen Fällen (8–N) Bindungen ausgebildet werden (N = Valenzelektronenzahl).<sup>[5]</sup>

Einige jener negativ geladenen Cluster sind in Lösungsmitteln wie Ethylendiamin oder in flüssigem Ammoniak stabil. In dieser „isolierten“ (bzw. solvatisierten) Form sind sie als *Zintl*-Ionen bekannt. Für die Gruppe der Tetrele existieren beispielsweise die Käfigmoleküle  $\text{Tt}_9^{4-}$  und  $\text{Tt}_5^{2-}$ . Die mittlerweile weit fortgeschrittene Erforschung der *Zintl*-Ionen erfolgte unter anderem durch das Auskristallisieren der *Zintl*-Ionen aus Lösung und der anschließenden röntgenographischen Charakterisierung der erhaltenen ionischen, oft solvathaltigen Kristalle.<sup>[6]</sup>

Die Darstellung solcher *Zintl*-Anionen gelang (damals noch „unwissentlich“) bereits Ende des 19. Jahrhunderts, als *Joannis* bei der Reaktion von Natrium mit elementarem Blei in flüssigem Ammoniak eine Farbänderung von tiefblau (hervorgerufen durch die solvatisierten Elektronen des zuvor zugegebenen Alkalimetalls) nach intensiv grün beobachten konnte.<sup>[7]</sup> Dies wurde in anschließenden elektrochemischen und potentiometrischen Arbeiten von *Kraus*<sup>[8]</sup>, *Smyth*<sup>[9]</sup> und *Zintl*<sup>[2,10]</sup> mit dem Vorhandensein von gelöstem Alkalimetallpolyplumbid  $\text{Na}_4\text{Pb}_9$  begründet. Viele weitere der von *Zintl* als „polyanionige Salze“ bezeichneten Verbindungen konnten auch für andere Elemente der vierten bis sechsten Hauptgruppe dargestellt werden. Zum Zeitpunkt ihrer Entdeckung war die Gestalt solcher *Zintl*-Ionen noch gänzlich unbekannt. Erst viele Jahre nach *Zintls* Arbeiten berichteten *Kummer* und *Diehl* von der Synthese einer kristallinen Verbindung der Zusammensetzung  $\text{Na}_4\text{Sn}_9 \cdot 7\text{en}$ ,<sup>[11]</sup> doch erst *Corbett* gelang die erste qualitativ hochwertige Einkristallstrukturanalyse eines  $\text{Sn}_9$ -Deltaeders, indem er unter Verwendung von  $[\text{2.2.2}]\text{crypt}[\text{Na}@\text{[2.2.2]crypt}]_4\text{Sn}_9$  darstellen konnte.<sup>[12]</sup> Seither hat die Erforschung der *Zintl*-Ionen beeindruckende Fortschritte gemacht. In den letzten 10–15 Jahren lag dabei der Fokus verstärkt auf den Tetreliden, insbesondere seitdem sich erste Hinweise auf eine Reaktivität solcher Cluster einstellten.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich unter anderem mit solchen *Zintl*-Ionen der Gruppe 14. Im Folgenden soll daher in Kürze über aktuelle Entwicklungen auf diesem Gebiet berichtet werden. Die am häufigsten beobachteten, anionischen, homoatomaren Cluster dieser Gruppe stellen das  $\text{Tt}_4^{4-}$ ,

$Tt_5^{2-}$  sowie  $Tt_9^{n-}$  ( $n = 2, 3, 4$ ) dar. Doch die Existenz dieser Käfigmoleküle variiert innerhalb der Elemente Si–Pb und nicht jeder Cluster ist im Festkörper gleichermaßen wie in Lösung existent. So sind die tetraedrisch gebauten  $Tt_4$ -Käfige zwar für alle erwähnten Elemente Si–Pb aus *Zintl*-Phasen  $A'_4Tt_4$  ( $A' = \text{Alkalimetall}$ ) bekannt, doch aus Lösung sind bisher (in unsubstituierter Form) lediglich  $Sn_4^{4-}$  und  $Pb_4^{4-}$  charakterisiert worden. Neueste NMR-Untersuchungen in flüssigem Ammoniak belegen nun jedoch auch die Existenz von  $Si_4^{4-}$ -Ionen (und  $Sn_4^{4-}$ -Ionen) in Lösung.<sup>[13]</sup> An dieser Stelle sei ein exotischer Festkörper erwähnt, der sowohl eine Tetratetrelidspezies sowie eine Acetylid  $C_2^{2-}$  enthält (letzteres Anion stellt einen wesentlichen Untersuchungsgegenstand der vorliegenden Arbeit dar; siehe unten): In  $Ba_3Ge_4C_2$  konnte sowohl ein  $Ge_4^{4-}$ -Käfigmolekül als auch eine  $C_2^{2-}$ -Hantel kristallisiert werden.<sup>[14]</sup> Der fünfatomige, trigonal bipyramidal gebaute  $Tt_5^{2-}$ -Käfig ist durch Solvation binärer Phasen für Si–Pb zugänglich, wurde jedoch noch nie über den festkörperchemischen Zugang synthetisiert – ganz im Gegensatz zum  $Tt_9^{4-}$ -Cluster, der in einer Vielzahl binärer und ternärer Festkörper für alle vier Elemente Si–Pb auftritt. Um seine höheren Oxidationsstufen  $Tt_9^{3-}$  und  $Tt_9^{2-}$  zu erhalten, muss hingegen der lösungsmittelchemische Zugang gewählt werden.<sup>[6]</sup>

Insbesondere die Nonatetrelidkäfige erfahren in den letzten Jahren eine regelrechte Renaissance, was zu einem Großteil ihrer zunehmend besser untersuchten Reaktivität geschuldet ist. 1983 fand *Rudolph* in NMR-Experimenten erste Hinweise auf eine Reaktivität von Nonastannid- und -Nonaplumbidionen gegenüber dem Übergangsmetallkomplex  $Pt(PPh_3)_4$ .<sup>[15]</sup> Fünf Jahre später konnten *Eichhorn et al.* mit der Synthese des *clos*o- $[Sn_9Cr(CO)_3]^{4-}$ -Clusters in  $[K@ [2.2.2]crypt]_4[Sn_9Cr(CO)_3]$  (aus  $K_4Sn_9$  mit  $Cr(CO)_3(mes)$  unter Zugabe von  $[2.2.2]crypt$  dargestellt) schließlich die erste Einkristallstrukturcharakterisierung eines Übergangsmetall-Tetrelid-Komplexes bekanntgeben.<sup>[16]</sup> Nachfolgend konnte über eine Vielzahl von erfolgreichen Umsetzungen von binären und ternären Alkalimetall-Tetrelid-Phasen mit Übergangsmetallkomplexen berichtet werden, die auch die Homologen Ge und Pb mit einschlossen. Versuche, auch Silicidcluster als Ligand mit Übergangsmetallkomplexen zu funktionalisieren, schlugen jedoch vorerst allesamt fehl.

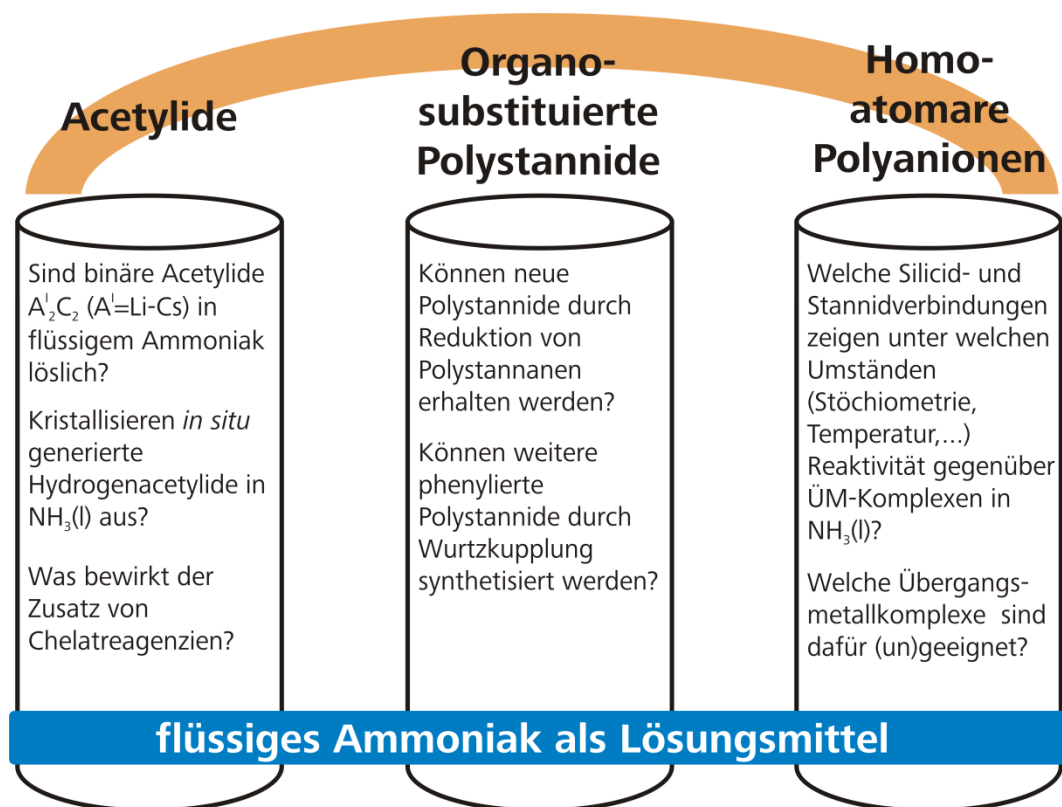
Doch insbesondere der Nonastannidkäfig  $Sn_9^{4-}$  erwies sich als reaktive Spezies, was in mehreren exosubstituierten Clustern resultierte. Zu nennen seien beispielsweise der zeitgleich von zwei Arbeitsgruppen publizierte *clos*o- $[Sn_9Ir(cod)]^{3-}$ -Komplex<sup>[17,18]</sup> oder das Silber-verbrückte  $Sn_9$ -Dimer  $[Ag(Sn_9-Sn_9)]^{5-}$ .<sup>[19]</sup> Daneben zeigte sich der Nonastannidcluster in einer Vielzahl an nukleophilen Additionsreaktionen<sup>[20]</sup> sowie in Alkylierungs- und Alkenylierungsreaktionen<sup>[21]</sup> als äußerst reaktiv. Viele der so dargestellten Cluster konnten auch für das höhere Homologe Blei erhalten werden. Doch auch Nonagermanide zeigen ein vielseitiges Reaktionsverhalten, wovon ihre Eigenschaft zur oxidativen Kupplung hervorsticht.<sup>[22]</sup> Ein beachtliches Beispiel einer solchen oxidativen Kupplung von  $Ge_9^{4-}$ -Anionen stellt die neue kristalline Germaniummodifikation mit einer Clathrat-II-Struktur dar.<sup>[23]</sup>

Nur etwa acht Jahre nach der Synthese des ersten exosubstituierten Clusters wurde der erste endohedrale Käfig beobachtet: *Eichhorn et al.* konnten einen Cluster darstellen, in dem sich ein Nickelatom innerhalb eines  $Ge_9$ -Gerüsts befindet, welches zudem mit Triphenylphosphin exosubstituiert ist. Diese Reaktionsmöglichkeit war bis dahin völlig unbekannt, deshalb wurde das interstitielle Atom zunächst als Germaniumatom gedeutet und erst später korrigiert.<sup>[24]</sup> In endohedralen Clustern befindet sich ein ligandenfreies Übergangsmetallatom innerhalb des Käfiganions, was mittlerweile zu einer Reihe an weiteren faszinierenden, „intermetalloiden“ Clustern führte.<sup>[25]</sup> Dies gelang beispielsweise durch Insertion von Übergangsmetallen in  $Tt_9^{4-}$ -Käfige wie bei  $[Cu@Tt_9]^{3-}$ <sup>[26]</sup> ( $Tt = Ge, Sn$ ) oder  $[Ni@Sn_9]^{4-}$ <sup>[27,28]</sup>. Unter Verwendung von  $TiCp$  konnte auch ein Ti-überkappter *clos*o- $[Sn_9Ti]^{3-}$ <sup>[27]</sup>, (unter Zugabe von  $Ni(cod)_2$ ) ein endohedrales *clos*o- $[Ni@Sn_9Ti]^{3-}$ <sup>[27]</sup> und sogar ein eckenverknüpftes Dimer  $[(Ni@Sn_8(\mu-Ge)_{1/2})_2]^{4-}$ <sup>[28]</sup> dargestellt werden. Darüber hinaus

kann die Reaktion mit Übergangsmetallkomplexen sogar die Umbildung der Käfiggestalt bewirken und zur Ausbildung neuer Polyeder führen. Ein herausragendes Beispiel stellt das pentagonale Prisma für  $[M@Ge_{10}]^{3-}$  ( $M=Fe, Co$ ) dar.<sup>[29]</sup> Eines der seltenen Beispiele eines modifizierten, leeren, zweifach überkappten, quadratisch antiprismatischen Germanidkäfigs konnte mit  $[Ge_{10}Mn(CO)_4]^{3-}$  erhalten werden.<sup>[30]</sup> Kürzlich gelang gar die Synthese eines vierfach substituierten, neutralen  $Ge_9$ -Clusters in  $[Ge_9\{Si(SiMe_3)_3\}_3\{SnPh_3\}]$ .<sup>[31]</sup> Über Oxidation des oben genannten *closo*- $[Sn_9Ir(cod)]^{3-}$  konnte zudem  $[Ir@Sn_{12}]^{3-}$  als  $[K@[2.2.2]crypt]^+-$ Salz erhalten werden.<sup>[18]</sup>

In der absoluten Mehrheit der bisher im Rahmen der *Zintl*-Chemie der Gruppe 14 aus Lösung erhaltenen Verbindungen kam Ethylendiamin als Lösungsmittel zum Einsatz. In jüngster Zeit konnten jedoch zwei erstaunliche Beispiele für Reaktionen von homoatomaren Silicidclustern mit Übergangsmetallkomplexen in flüssigem Ammoniak publiziert werden: damit gelang die Synthese der ersten Übergangsmetallkomplexe des  $Si_9^{4-}$ -Käfigs in  $[Rb@18-Krone-6]_2[K@18-Krone-6]_2 Rb_4\{[Ni(CO)_2]_2(\mu-Si_9)_2\} \cdot 22NH_3$ <sup>[32]</sup> sowie des  $Si_4^{4-}$ -Tetraeders in  $[MesCu]_2(\eta^3-Si_4)]^{4-}$  in  $[Rb@18-Krone-6]_2Rb_{1.54}K_{0.46}[(MesCu)_2Si_4](NH_3)_{12}$ .<sup>[33]</sup>

Die vorliegende Dissertation widmet sich der Untersuchung dreier, mehr oder weniger voneinander abgegrenzter Themengebiete. Dabei fußt jede dieser drei Forschungsbereiche in der Gruppe 14. Für alle Untersuchungen wurde flüssiges Ammoniak als Reaktionsmedium gewählt. Abbildung 1 stellt diese drei Forschungsgebiete sowie mögliche, damit verbundene Fragen in schematischer Form dar.



**Abbildung 1:** Die drei in der vorliegenden Arbeit untersuchten Themengebiete sowie die damit verbundenen, grundlegenden Forschungsfragen.

Für das Element Kohlenstoff sollte eine anionische Spezies untersucht werden, das seit langem bekannte Acetylidion. Hierbei lag das Hauptaugenmerk auf der Exploration des Lösungs- und Kristallisationsverhaltens der durch Festkörperreaktion erhaltenen Acetylidionen  $C_2^{2-}$ . Bisher galten diese hochgeladenen Kohlenstoffhandeln (bzw. deren Alkalimetall- und Erdalkalimetallverbindungen) als unlöslich in jedwedem Lösungsmittel. Die Arbeiten dieses



---

Themengebietes geschahen im Rahmen einer Kooperation mit dem Arbeitskreis *Ruschewitz* (Universität zu Köln). Die Ergebnisse werden in Kapitel III. 2 vorgestellt.

Zweitens stellte sich die Aufgabe, auf dem Gebiet der organosubstituierten Stanniden zu neuen Erkenntnissen zu gelangen. Insbesondere sollte die direkte Reduktion von alkylierten Polystannanen zu neuartigen (organylierten) Polystannidclustern führen und somit gewissermaßen eine Brücke zwischen organischer und anorganischer Chemie des Zinns schlagen. Die erhaltenen Ergebnisse finden sich in Teil III. 3.

Schließlich wurde die Reaktivität der ternären Silicidphase  $K_6Rb_6Si_{17}$  gegenüber Übergangsmetallkomplexen untersucht. Selbiges sollte auch für das Element Zinn geschehen. Inwieweit die bekannten homoatomaren *Zintl*-Ionen  $Tt_9^{2/3/4-}$  oder  $Tt_4^{4-}$  dabei als mögliche Liganden mit den Übergangsmetallkomplexen eine Reaktion eingehen, soll in Kapitel III. 4 vorgestellt werden. Nebenbei konnte ich mich einiger noch nicht analysierter Teile der Arbeit von *Suchentrunk* annehmen, der sich auf homoatomare Germanidcluster spezialisiert hatte.

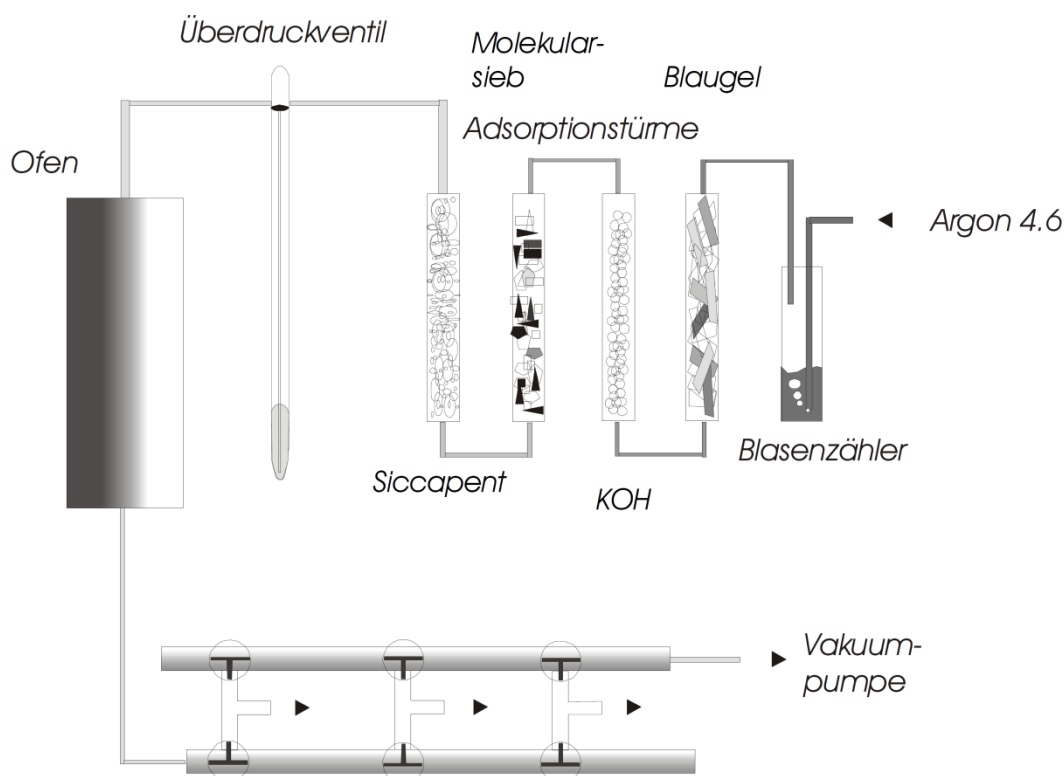
---

## II Allgemeiner Teil

### 1 Arbeitstechniken

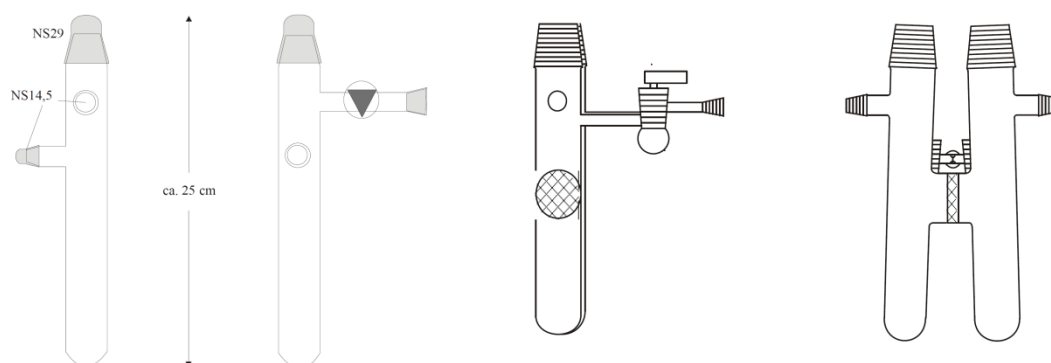
#### 1.1 Arbeiten unter Inertbedingungen

Die Notwendigkeit des Arbeitens unter Inertgasatmosphäre ergibt sich aus der hohen Reaktivität der verwendeten Alkalimetalle wie auch einiger anderer Substanzen. Um den vollständigen Ausschluss von Luft und Feuchtigkeit gewährleisten zu können, müssen bestimmte Anforderungen an die zugrunde liegenden Arbeitstechniken sowie an die verwendeten Geräte gestellt werden. Dazu stehen ein Handschuhkasten (Labmaster MB 130 G, Fa. M. Braun, Garching) mit Argon 4.8 (Reinheit 99.998 %, Messer Griesheim), sowie eine Schutzgas-/Vakuumanlage (Abbildung 2) zur Verfügung. Das verwendete Argon 4.6 (Messer Griesheim) muss zuvor getrocknet werden. Hierzu wird das Edelgas über eine Reihe von Trockentürmen sowie über einen ca. 780 °C heißen Titanschwamm geleitet, um Feuchtigkeit und Fremdgase zu eliminieren. Dabei durchläuft das Schutzgas nacheinander Blaugel (VWR International), Kaliumhydroxid (Schuppen, VWR International), ein Molekularsieb (3 Å, Korngröße 2 mm, Riedel de Haën) und Sikapent® (Phosphorpentoxid auf Trägermaterial mit Indikator, VWR International). Über einen mit Paraffinöl gefüllten Blasenprüfer kann der Argonstrom kontrolliert werden. Das Quecksilberüberdruckventil dient dem Entgegenwirken eines möglichen Überdruckaufbaus in der Anlage.



**Abbildung 2:** Gasreinigungsstrecke mit Schutzgas-/Vakuumanlage. Entnommen aus <sup>[34]</sup>.

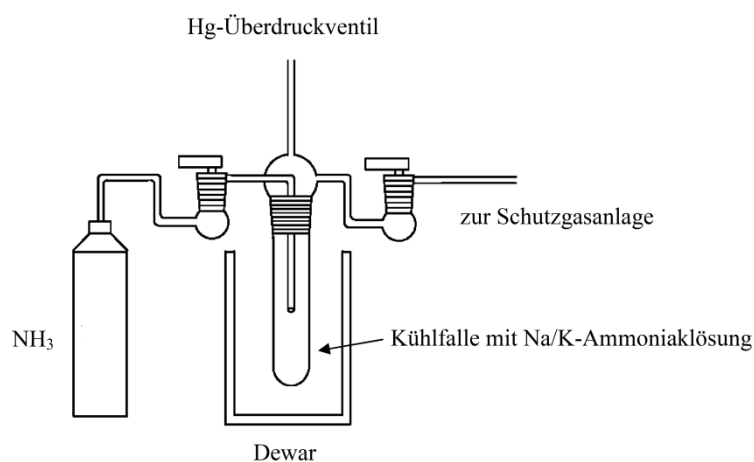
An die Gasreinigungsstrecke schließt sich die aus Duranglas gefertigte Schutzgas-/Vakuumanlage an. Das gereinigte und getrocknete Argon kann über Abgriffe den jeweiligen Reaktionsgefäßen zugeleitet werden. Ein zweiter Strang ist mit einer zweistufigen Drehschieberölpumpe (Saskia PK 4D, Ilmvac) verbunden, womit die Anlage die Möglichkeit bietet, je nach Anforderung entweder unter Argon oder unter Vakuum zu arbeiten. Die Zuschaltung der einzelnen Stränge erfolgt über ein System aus Young- bzw. Glashähnen. Aus Duranglas gefertigte *Schlenk*- und H-Rohre (Abbildung 3) finden als Reaktionsgefäße Verwendung. Um den Kontakt mit der Schutzgas-/Vakuumanlage herstellen zu können, sind diese Glasgeräte mit Normschliffansätzen ausgestattet. Vor ihrem Gebrauch werden die jeweiligen Reaktionsgefäße dreimal im Vakuum ausgeheizt und nach dem Erkalten jeweils mit Argon geflutet.



**Abbildung 3:** *Schlenk*-Rohr (links) und H-Rohr (Mitte und rechts). Entnommen aus [34].

## 1.2 Arbeiten mit flüssigem Ammoniak

Als Solvens für die in dieser Arbeit beschriebenen Reaktionen wurde flüssiges Ammoniak verwendet. Um letzte Spuren von Wasser zu entfernen, wird das gasförmige Ammoniak (Linde AG) in eine mit Isopropanol/Trockeneis gekühlte Kühlfalle einkondensiert und im flüssigen Zustand (Siedepunkt:  $-33,43\text{ °C}$  [35]) über Natrium gelagert. Die Ammoniakanlage wird mit einer Schutzgas-/Vakuumanlage kombiniert, wodurch stets unter inerten Bedingungen gearbeitet und das Lösungsmittel in die jeweiligen evakuierten Reaktionsgefäße einkondensiert werden kann. Auch an der Ammoniakanlage (Abbildung 4) schützt man sich mit Hilfe eines Quecksilberventils vor möglichem Überdruck.



**Abbildung 4:** Schematische Darstellung einer Ammoniakanlage. Entnommen aus [34].

Insbesondere bei der Arbeit mit den sehr luft- und feuchtigkeitsempfindlichen sowie nur geringfügig löslichen Siliciden (Kapitel III. 4.3) – aber auch bei Verwendung vieler anderer Edukte – wurde strikt auf gewisse Konventionen geachtet, um eine vergleichbare Qualität der mit flüssigem Ammoniak versetzten Reaktionsmischungen zu gewährleisten:

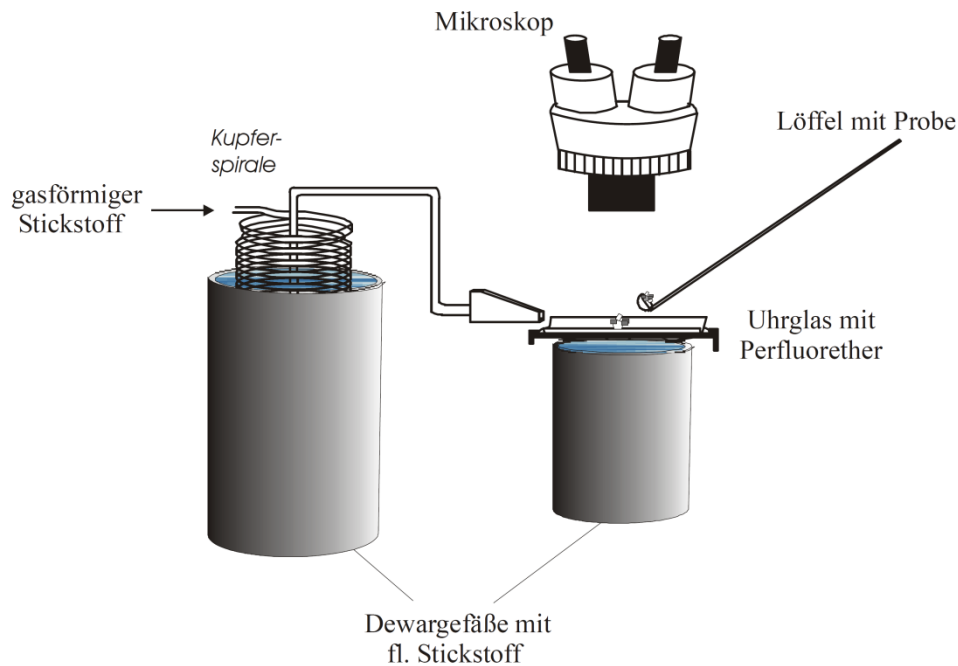
- Bevor der synthetisierte, ternäre Festkörper zum Einsatz kam, wurde qualitativ auf dessen ausreichende Trockenheit sowie weitestgehend stöchiometrische Umsetzung getestet, indem geringe Mengen desselben mit flüssigem Ammoniak versetzt wurden. Trat eine leichte Gelbfärbung ein, die sich zudem für einige Tage hielt, konnte nach Erfahrungswerten davon ausgegangen werden, dass der Festkörper hinsichtlich obig angeführter Kriterien geeignet war.
- Die eingesetzten Übergangsmetallkomplexe wurden jeweils ohne das Silicid lediglich mit 18-Krone-6 und flüssigem Ammoniak versetzt, um Auskunft über das Farbverhalten des entsprechenden gelösten Komplexes in diesem Solvens zu erlangen.
- Die Menge an einkondensiertem  $\text{NH}_3$  wurde von ursprünglich 20–30 ml auf ca. 5–10 ml minimiert, um eine höhere Konzentration an gelösten Silicidionen zu erhalten.
- Zudem wurden die meisten Reaktionsmischungen in einem weiteren Schritt eingengt.
- Daraufhin erfolgte oftmals ein Wechsel von ca.  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  zu  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  als Lagertemperatur, um eine Kristallisation zu begünstigen.

## 2 Analytische Methoden und verwendete Software

### 2.1 Einkristallpräparation

Eine röntgenographische Charakterisierung beginnt immer mit der Isolierung der erhaltenen Kristalle aus dem Reaktionsmedium mit anschließender Fixierung auf dem Goniometerkopf. Ihre oftmals hohe Empfindlichkeit gegenüber Sauerstoff und Feuchtigkeit, wie auch ihre Thermolabilität, (die auf den zum Teil erheblichen Ammoniakgehalt zurückzuführen ist), erfordern bei der Kristallpräparation die Anwendung einer speziellen Technik.<sup>[36,37]</sup> Ein röntgenamorphes, transparentes und bei Temperaturen unter  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  zähflüssiges Perfluorpolyetheröl (Ausimont, Galden HAT 230) übernimmt hierbei sowohl die Aufgabe eines Klebstoffs, um die Kristalle am Goniometerkopf zu befestigen, als auch gleichzeitig die eines Schutzmediums. Die Probe wird mittels eines Mikrolöffels aus dem fortwährend gekühlten Reaktionsgefäß entnommen und in das auf einem Objektträger mit Vertiefung aufgebrachte, vorgekühlte Öl eingebettet. Mit Hilfe eines Mikroskops wird ein geeignet erscheinender Kristall selektiert und unter Verwendung des Crystal Cap-Systems (Hampton Research) auf den im Stickstoffstrom gekühlten Goniometerkopf gebracht (siehe hierzu Abbildung 5).

---



**Abbildung 5:** Schematische Darstellung der Einkristallpräparation. Entnommen aus <sup>[34]</sup>.

## 2.2 Einkristallstrukturanalyse

Die präparierten Kristalle werden mittels Röntgenbeugung am Einkristall strukturell charakterisiert. Die entsprechenden Röntgenbeugungsexperimente werden am Image Plate Diffraction System (IPDS, Stoe & Cie, Darmstadt) durchgeführt, wobei ein externes Kühlsystem (Cryostream Controller 700, Oxford Cryosystems) die Kristalle bei  $-150\text{ °C}$  kühlt, um so deren Zersetzung zu verhindern. Mittels einer Bildplatte, die mit  $\text{Eu}^{2+}$  dotiertem Bariumbromidfluorid beschichtet ist, erfolgt die Auslesung der Reflexlagen. Die durch auftreffende Röntgenstrahlung induzierte Oxidation von  $\text{Eu}^{2+}$  zu  $\text{Eu}^{3+}$  bewirkt gleichzeitig die Bildung eines Farbzentruns. Das so entstandene, latente Beugungsbild wird anschließend mit einem He-Ne-Laser ( $\lambda = 632\text{ nm}$ ) abgetastet, was wiederum zur Rekombination der Farbzentren unter Reduktion von  $\text{Eu}^{3+}$  zu  $\text{Eu}^{2+}$  führt. Die Intensität der freiwerdenden Fluoreszenzstrahlung wird mittels einer Photozelle mit Photomultiplier gemessen. Sowohl die Position der auftretenden Strahlung als auch deren Intensität enthalten die zur Strukturbestimmung notwendige Information.

Beim Arbeiten mit dem Stoe IPDS traten zunehmend technische Schwierigkeiten auf, welche zum Teil für Qualitätseinbußen in den aufgenommenen Datensätzen sorgten oder gar eine erneute Messung erforderlich machten:

- Die laufenden Messungen wurden oftmals durch den „Read-Out-Head“-Fehler, über dessen Ursache selbst der Hersteller im Unklaren ist, unterbrochen.
- Auch Ausfälle der Röntgenröhre waren in zunehmender Anzahl zu beklagen.
- Die Heizung des Goniometerkopfes zeigte sich phasenweise äußerst störanfällig, was zu stark beschleunigter Eisbildung bis hin zum vollkommenen Verschluss des installierten Kristalls binnen eines Tages führte.
- Die erwähnten Probleme sorgten – neben den zeitlichen Verzögerungen – in vielen Fällen dafür, dass eine exakte Einstellung der korrekten  $\varphi$ -Position nicht mehr möglich war. In diesen Fällen wurde eine Skalierung der verschiedenen Datenfragmente durchgeführt oder nur ein Teil dieser verwendet.

- Die Röntgenröhre war zuletzt auf ca. 20 % der ursprünglichen Leistung abgefallen, was sich in äußerst geringen Reflexintensitäten trotz enorm hoher Belichtungszeiten bei vielerlei verschiedenen Messungen äußerte.

Überdies wurden einige Kristalle an der Oxford Diffraction SuperNova (Firma Oxford Diffraction) analysiert. Bei diesem Diffraktometer kommt ein XYZ Standard Goniometer Head<sup>TM</sup> (Firma Hampton Research) zum Einsatz. Um den Kristall konstant zu temperieren, wird ein Cryostream Controller 600 (Firma Oxford Cryosystems) verwendet. Die Röntgenstrahlung wird durch eine Mikrofokus-Quelle an einer Kupferanode erzeugt, die nach Monochromatisierung an multilayer-Spiegeln in Form von Strahlung der Wellenlänge  $\lambda = 1.54178 \text{ \AA}$  zur Analyse des Probenkristalls zur Verfügung steht. Als Detektor dient dabei ein Atlas-CCD-Detektor ( $\varnothing = 135 \text{ mm}$ ).

## 2.3 Pulverdiffraktometrie

Die in dieser Arbeit verwendeten Festkörper wurden zum Teil mittels Pulverdiffraktometrie auf einem STADI P der Firma STOE & CIE GmbH auf Phasenreinheit überprüft. Die Pulveraufnahmen zur Charakterisierung der Alkalimetallacetylide wurden von *S. Liebig* mit einem Huber G670 Pulverdiffraktometer mit Guiniergeometrie und Ge-Monochromator durchgeführt.

## 2.4 NMR-Messungen

NMR-Untersuchungen wurden in dieser Arbeit zur Charakterisierung von Zwischen- und Endstufen von organylierten Zinnverbindungen (vgl. III. 3.2) angestrengt. Dazu wurde auf den Systemen Avance III 400 Ultrashield Plus (Bruker Corporation) und Avance 300 Ultrashield (Bruker Corporation) gemessen. Diese Arbeiten erfolgten zum Teil auch durch *A. Dengg* im Rahmen seiner Zulassungsarbeit.

## 2.5 IR-Spektroskopie

Diese Methode kam insbesondere zum Einsatz, um geringfügige Feuchtigkeitsspuren von eingesetzten Übergangsmetallkomplexen zu detektieren. Vor allem dann, wenn solche Verbindungen mit Siliciden umgesetzt werden sollten, war eine äußerst trockene Arbeitsweise von Nöten.

Hierzu wird in der Glove Box ein Pressling, beispielsweise bestehend aus dem zu untersuchenden Übergangsmetallkomplexpulver und circa der zehnfachen Masse an KBr, angefertigt. Dieser wird schnellstmöglich auf ein IR-Spektroskop des Typs 800 FT-IR-Gerät (Firma Varian) transferiert und vermessen.

Im Falle von Signalen, die geringen H<sub>2</sub>O-Spuren zugeordnet werden können, musste das entsprechende Edukt weiteren Trocknungsvorgängen unterzogen werden.

## 2.6 Verwendete Software

Die Datensammlung, -integration und -reduktion der am Einkristall vorgenommenen Beugungsexperimente wurde in wenigen Fällen mit dem der IPDS I zugehörigen Softwarepaket des Geräteherstellers (STOE & Cie) vorgenommen. Großteils kam hingegen das fortgeschrittene Programmpaket X-Area<sup>[38]</sup> mitsamt der darin eingebetteten Absorptionsprogramme X-RED und X-SHAPE<sup>[39]</sup> zum Einsatz. Letzteres war nötig, da die Röntgenstrahlung auf ihrem Weg durch den

---

Kristall durch verschiedene physikalische Prozesse geschwächt wird, was eine Absorptionskorrektur insbesondere für große und anisotrope Kristalle mit Atomen hoher Elektronenzahl erforderlich macht. Je nach Qualität des Datensatzes wurde daher eine empirische Absorptionskorrektur der Datensätze mit dem Programm DELrefABS aus dem Programmpaket PLATON<sup>[40]</sup>, eine numerische unter Verwendung von X-RED / X-SHAPE<sup>[39]</sup> oder eine analytische Absorptionskorrektur mit Hilfe von Oxford CrysAlisPro<sup>[41]</sup> (im Falle von Kristallen, die auf der Oxford Diffraction SuperNova gemessen wurden) durchgeführt.

Die infolge der Integration erhaltenen hkl-Informationen wurden unter Zuhilfenahme von X-PREP<sup>[42]</sup> weiterverarbeitet. Die Lösung der Strukturen erfolgte entweder unter Verwendung von SHELXS aus dem Programmpaket SHELX97<sup>[43]</sup> mittels *Direkter Methoden* oder unter Verwendung von SUPERFLIP (Programmpaket JANA<sup>[44]</sup>) mittels *Charge Flipping*. Anschließend wurde für gewöhnlich mit einem *least-square*-Verfahren gegen  $F_o^2$  verfeinert, wozu SHELXL<sup>[43]</sup> zum Einsatz kam. Mit dem Programm ADDSYM aus PLATON<sup>[40]</sup> wurden die Strukturen zudem auf fehlende Symmetrie untersucht.

Zur Visualisierung der ermittelten Strukturmodelle wurde das Programm Diamond<sup>[45]</sup> verwendet. Zudem kamen SHELXLE<sup>[46]</sup> und OLEX<sup>[47]</sup> zum Einsatz, um das Auffinden von Wasserstoffatomen zu erleichtern. Die letztere Software diente außerdem als grafische Oberfläche mit implementierten Funktionen von SHELXL97<sup>[43]</sup> dazu, bei manchen Verbindungen den Strukturlösungsprozess an bestimmten Punkten zu beschleunigen. Bisweilen wurde auch der OLEX-eigene Lösungs- oder Verfeinerungsalgorithmus<sup>[47]</sup> eingesetzt.

## 2.7 Bestimmung von Wasserstoffbrücken

Innerhalb der in dieser Arbeit vorgestellten Kristallstrukturen sind häufig Wasserstoffbrücken vorzufinden, welche als nicht klassische Wasserstoffbrücken zu bezeichnen sind. Das Programm CALCHBond (Programmpaket Platon<sup>[40]</sup>) erkennt solche nicht, weshalb für deren Charakterisierung eine Einteilung nach Steiner<sup>[48]</sup> und Jeffrey<sup>[49]</sup> herangezogen wird. Demnach wird zwischen starken, mäßig starken und schwachen Wasserstoffbrücken unterschieden (Tabelle 1). Letzterer Fall von schwachen Wasserstoffbrücken wird in dieser Arbeit zum Teil auch auf C–H $\cdots$ O- oder C–H $\cdots$ N-Wechselwirkungen angewandt, die zwar als sehr schwach eingestuft werden, jedoch in einigen Verbindungen wesentliche Beiträge zur Stabilität der Kristallstruktur leisten können (siehe beispielsweise III. 2.5.1.3).

Bei der Diskussion von Wasserstoffbrücken zwischen einem geeigneten Protonendonator (z.B. NH<sub>3</sub>) und Acetylidionen (Kapitel III. 2) wurde als Protonenakzeptor sowohl das formal negativ geladene C-Atom als auch die als Dreifachbindung bezeichnete hohe Elektronendichte zwischen zwei C-Atomen einer Acetylidhantel geprüft. Solche Fälle sind bisher jedoch äußerst selten beobachtet worden.<sup>[48]</sup>

**Tabelle 1:** Klassifizierung von Wasserstoffbrücken nach *Jeffrey*<sup>[48,49]</sup>.

X = Protonendonator, A = Protonenakzeptor.

Parameter	stark	mäßig stark	schwach
Wechselwirkung	stark kovalent	hauptsächlich elektrostatisch	elektrostatisch / dispersiv
Abstand H–A [Å]	1.2–1.5	1.5–2.2	>2.2
Verhältnis X–H zu H–A	X–H ≈ H–A	X–H < H–A	X–H << H–A
Abstand X–A [Å]	2.2–2.5	2.5–3.2	> 3.2
Richtungspräferenz	stark	mäßig stark	schwach
Bindungswinkel X–H–A [°]	170–180	>130	>90

Generell wird für das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken das Abstand-Winkel-Kriterium herangezogen, welches besagt, dass der Abstand Proton–Protonenakzeptor A kleiner als der Van-der-Waals-Radius der beiden betreffenden Atome sein und der Winkel zwischen Protonendonator, Proton und Protonenakzeptor möglichst nahe 180° betragen soll. Die hierfür zu Rate gezogenen Van-der-Waals-Radien entstammen der Arbeit von *Bondi*<sup>[50]</sup> (z.B.  $r_{\text{vdW}}(\text{H}) = 1.2 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{vdW}}(\text{N}) = 1.55 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{vdW}}(\text{C}) = 1.70 \text{ Å}$ ,  $r_{\text{vdW}}(\text{O}) = 1.52 \text{ Å}$ ; es ergeben sich z.B. folgende Radiussummen:

$$d(\text{H} \cdots \text{N}) = (r_{\text{vdW}}(\text{H}, \text{N}) = 2.75 \text{ Å}$$

$$d(\text{H} \cdots \text{O}) = (r_{\text{vdW}}(\text{H}, \text{O}) = 2.72 \text{ Å}$$



### III Spezieller Teil

#### 1 Edukte

##### 1.1 Alkali-, Erdalkalimetalle und sonstige Ausgangssubstanzen

Sämtliche Elemente und Verbindungen, welche über den Chemikalienhandel bezogen oder über den am Arbeitskreis vorhandenen Laborbestand zugänglich waren, sind in folgender Tabelle aufgeführt.

**Tabelle 2:** Im Rahmen der vorliegenden Dissertation verwendete Chemikalien.

Element / Verbindung	Hersteller / Ursprung
Lithium	Chemmetall, Langelsheim; 99 %
Natrium	Merck, Darmstadt; 98 % durch Seigern gereinigt
Kalium	Merck, Darmstadt; 98 % durch Seigern gereinigt
Rubidium	Darstellung nach Hackspill <sup>[51]</sup>
Cäsium	Darstellung nach Hackspill <sup>[51]</sup>
Magnesium	Merck KGaA; 99 %
Iod	Laborbestand
Roter Phosphor	Hoechst, Köln; electronic grade®
Silicium	ABCR; 99 %, 2N+
Zinn	Aldrich Chemical Company Inc.; Steinheim; 99.8 %
12-Krone-4 (1,4,7,10-Tetraoxacyclododecan)	Sigma Aldrich, Taufkirchen; Reinheit 98 %
Dibenzo-18-Krone-6 (2,3,11,12-Dibenzo-1,4,7,10,13,16-hexaoxacyclooctadeca-2,11-dien)	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt; 98 %
18-Krone-6 (1,4,7,10,13,16-Hexaoxacyclooctadecan)	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt; 99 % Sigma Aldrich, Taufkirchen; Reinheit 99 % weitere Aufreinigung durch Sublimation
Kryptofix [2.2.2] (4,7,13,16,21,24-Hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]-hexacosan)	Merck Eurolab GmbH, Darmstadt; 98 % Sigma Aldrich, Taufkirchen; Reinheit 98 %
Bu <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	Fluka, Buchs; > 97.0 %
Ph <sub>2</sub> SnCl <sub>2</sub>	Sigma Aldrich, Taufkirchen; Reinheit 96 %
Sn <sub>2</sub> Ph <sub>6</sub>	Sigma Aldrich, Taufkirchen; Reinheit 97 %
SbPh <sub>3</sub>	Sigma Aldrich, Taufkirchen; Reinheit 99 %
Pb <sub>2</sub> Ph <sub>6</sub>	Laborbestand
1-Brom-3-phenylpropan	ABCR Dr. Braunagel GmbH, Karlsruhe; 98 %
1-Brompropan	ABCR Dr. Braunagel GmbH, Karlsruhe; 99 %

<i>tert</i> -Butanol (2-Methylpropan-2-ol)	Sigma Aldrich; Taufkirchen Absolutierung für die weitere Umsetzung
Diethylether	VWR International; 99.9 % Absolutierung für die weitere Umsetzung
<i>n</i> -Heptan	Acrus Organics; 99 % Absolutierung für die weitere Umsetzung
<i>n</i> -Hexan	Sigma Aldrich, Taufkirchen; Reinheit 99 % Absolutierung für die weitere Umsetzung
<i>n</i> -Hexan-1-ol	Absolutierung für die weitere Umsetzung Absolutierung für die weitere Umsetzung
Tetrahydrofuran (THF)	Sigma Aldrich, Taufkirchen; Reinheit 99 %
Toluol	Sigma Aldrich, Taufkirchen; Reinheit 99.9 % Absolutierung für die weitere Umsetzung
Acetylen	Linde, 99.5 %, weitere Reinigung mittels Durchleiten durch eine Gasreinigungsstrecke (Abbildung 2)
K <sub>6</sub> Rb <sub>6</sub> Si <sub>17</sub>	Herstellung aus den Elementen mit 10% Überschuss an Alkalimetall; Duranglasampullen unter Argon; Temperaturprogramm: Aufheizrate 25 °C/h bis 460 °C, Haltezeit 72 h, Abkühlrate 20 °C/h
K <sub>6</sub> Sn <sub>2</sub> Te <sub>6</sub>	Laborbestand
K <sub>4</sub> Sn <sub>9</sub>	Laborbestand
Cs <sub>4</sub> Sn <sub>4</sub> Cs <sub>4</sub> Sn <sub>9</sub>	Herstellung aus den Elementen mit 10% Überschuss an Alkalimetall; Duranglasampullen unter Argon; Temperaturprogramm: Aufheizrate 60 °C/h bis 450 °C, Haltezeit 20 h, Abkühlrate 60 °C/h
Ni(CO) <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	Strem Chemicals, Kehl; 98 %
[RhCl(PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> ]	ABCR Dr. Braunagel GmbH, Karlsruhe

## 1.2 Weitere Edukte

Im Rahmen der einzelnen Forschungsvorhaben wurde eine Vielzahl an Edukten dargestellt, welche in den entsprechenden Unterkapiteln zu finden sind:

- Monoalkalimetallhydrogenacetylide A<sup>1</sup>HC<sub>2</sub> mit A<sup>1</sup> = Li–Cs (Abschnitt III. 2.2.1)
- Dialkalimetallacetylide A<sup>1</sup><sub>2</sub>C<sub>2</sub> mit A<sup>1</sup> = Li–Cs (Abschnitt III. 2.2.2)
- Poly(di-*n*-butyl)stannan (Abschnitt III. 3.2.1)
- Di-*n*-propylzinndichlorid (Abschnitt III. 3.2.2)
- Di( $\omega$ -propylphenyl)zinndichlorid (Abschnitt III. 3.2.3)

## 2 Untersuchungen zum Solvations- und Kristallisationsverhalten von Acetyliden in flüssigem Ammoniak

### 2.1 Einführung

Ende des 19. und Anfang des 20. Jahrhunderts gelang es *Moissan*, einen bedeutsamen Grundstein für die Acetylidchemie zu setzen, als er erstmals Alkalimetallhydrogenacetylide und Alkalimetallacetylide synthetisieren konnte.<sup>[52, 53, 54, 55]</sup> Nur wenig früher war bereits  $\text{CaC}_2$  dargestellt worden.<sup>[56], [57]</sup> Seither – insbesondere in jüngster Vergangenheit – wurde an den Carbidverbindungen stetig weitergeforscht, nicht zuletzt aufgrund ihres komplexen Phasenverhaltens.<sup>[58]</sup> Augenfällig bleibt jedoch die Tatsache, dass es bisher nur in sehr wenigen Fällen gelang, Einkristalle von Acetyliden zu züchten,<sup>[59], [60]</sup> weshalb sich der Großteil der Forschung mit Ethiniden auf Röntgen- und Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulvern beschränken muss. Dies ist beispielsweise für  $\text{Li}_2\text{C}_2$ <sup>[61]</sup>,  $\text{K}_2\text{C}_2$ <sup>[62]</sup>,  $\text{Rb}_2\text{C}_2$ <sup>[63]</sup> und  $\text{Cs}_2\text{C}_2$ <sup>[63]</sup> der Fall.

Schon sehr frühe Kristallstrukturuntersuchungen offenbarten die in solchen Verbindungen enthaltenen  $\text{C}_2^{2-}$ -Hanteln, welche durch Umsetzung von gelösten Alkalimetallen / Erdalkalimetallen mit Acetylen<sup>[64]</sup> entstehen (III. 2.2). In der ersten Hälfte des 19. Jahrhunderts konzentrierte sich das Interesse an Carbiden jedoch vornehmlich auf  $\text{CaC}_2$ , welches über  $\text{CaO}$  und Kohle darstellbar ist und mittels Hydrolyse als industrieller Rohstoff für Acetylen diente.<sup>[65]</sup> Aufgrund der begrenzten Petroleumressourcen fand diese Reaktion in den letzten Jahren wieder mehr Beachtung.<sup>[66]</sup> Neben der Hydrolysereaktion von  $\text{CaC}_2$  sind Berichte über weitere Reaktionen von Alkalimetall- oder Erdalkalimetallacetyliden jedoch äußerst spärlich gesät, was vermutlich auch auf deren angenommene Unlöslichkeit in herkömmlichen Lösungsmitteln zurückzuführen ist.<sup>[67], [68]</sup> Nichtsdestotrotz beobachtete *Ruschewitz* während der Synthese von ternären Kupferacetyliden  $\text{A}^1\text{CuC}_2$  ( $\text{A}^1 = \text{K} - \text{Cs}$ ), dass eine Suspension von  $\text{A}^1_2\text{C}_2$  in flüssigem Ammoniak mit  $\text{CuI}$  bei  $-78^\circ\text{C}$  innerhalb von Minuten eine Färbung zeigt. Ob diese augenscheinliche Reaktion als (geringe) Löslichkeit von  $\text{A}^1_2\text{C}_2$  in flüssigem Ammoniak interpretiert werden kann, sollte anhand des Systems  $\text{A}^1_2\text{C}_2/\text{NH}_3(\text{l})$  näher untersucht werden (siehe dazu untenstehende Projekterläuterung).

Ähnlich wie bei den Dialkalimetallethiniden, so existieren auch für die Monoalkalimetallhydrogenethinide kaum Einkristalldaten, jedoch einige belastbare Messungen an Pulvern, wie beispielsweise für  $\text{NaC}_2\text{H}$ <sup>[69]</sup> oder  $\text{CsC}_2\text{H}$ <sup>[70]</sup>. Insbesondere bei  $\text{LiC}_2\text{H}$  gestaltete sich eine Charakterisierung bisher jedoch aufgrund der sofortigen Umsetzung von Lithiumhydrogenacetylid zu  $\text{Li}_2\text{C}_2$  und Acetylen schon bei den geringen Temperaturen, die zum Abdampfen des Ammoniaks von Nöten sind, als nicht durchführbar.<sup>[71]</sup> Es ist jedoch bekannt, dass  $\text{LiC}_2\text{H}$  in geeigneten Lösungsmitteln stabilisiert werden kann, z.B. als Monolithium-Ethylendiamin-Komplex.<sup>[72]</sup> Eine ähnliche „Komplexierung“ sollte auch in flüssigem Ammoniak stattfinden, konnte aber bisher nicht direkt nachgewiesen werden. Weitere Untersuchungen weisen darauf hin, dass  $\text{LiC}_2\text{H}$ , welches als bedeutsames Alkinylierungsreagenz zum Einsatz kommt, in THF mit seinem Zersetzungsprodukt  $\text{Li}_2\text{C}_2$  im Gleichgewicht steht.<sup>[73]</sup>

Darüber hinaus wurde im vergangenen Jahrzehnt eine ganze Reihe an ternären Alkalimetall-Übergangsmetallacetyliden dargestellt und charakterisiert. Zu nennen seien  $\text{A}^1\text{CuC}_2$  ( $\text{A}^1 = \text{Na} - \text{Cs}$ )<sup>[74]</sup>,  $\text{A}^1\text{AgC}_2$  ( $\text{A}^1 = \text{Li} - \text{Cs}$ )<sup>[75]</sup>,  $\text{A}^1\text{AuC}_2$  ( $\text{A}^1 = \text{Li} - \text{Cs}$ )<sup>[76]</sup>,  $\text{A}^1_2\text{PdC}_2$  und  $\text{A}^1_2\text{PtC}_2$  ( $\text{A}^1 = \text{Na} - \text{Li}$ )<sup>[77, 78, 79]</sup>,  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot 2\text{NH}_3$ <sup>[60]</sup>.

Im Zuge der Untersuchungen zur Löslichkeit sowie dem Lösungsverhalten von  $A^I_2C_2$  und  $A^I C_2H$  (mit  $A^I = Li-Cs$ ) in flüssigem Ammoniak, was einen der Forschungsschwerpunkte der vorliegenden Arbeit darstellt, sollten zudem Erkenntnisse über die Auswirkung des Einsatzes von Chelatreagenzien wie 18-Krone-6 auf Löslichkeit und Kristallisation jener Verbindungen gesammelt werden. Hierzu existieren bisher keinerlei Untersuchungen. Aufgrund der vielfältigen Erfahrungen, die am Arbeitskreis *Korber* im Zusammenhang mit Chelatreagenzien zur Stabilisierung selbst äußerst labiler Anionen vorliegen, könnte dies ein erfolgversprechendes Vorgehen sein.

In der vorliegenden Arbeit sollen zunächst Dialkalimetalacetylidammoniakate präsentiert werden (2.3), gefolgt von Ammoniakat-Verbindungen, die das Monoalkalimetallhydrogenacetylidanion  $C_2H^-$  enthalten (2.4). Im dritten Abschnitt (2.5) liegt das Augenmerk auf interessanten Chelatreagenzderivaten und „Nebenprodukten“, welche aus Ansätzen zur Untersuchung des Solvationsverhaltens von Ethiniden resultierten und weiteren Aufschluss über eben jenes Verhalten der Carbide in flüssigem Ammoniak geben können.

**Das Projekt „Solvatation von Acetyliden in flüssigem Ammoniak“ als Kooperation zwischen dem Arbeitskreis N. Korber (Regensburg) und dem Arbeitskreis U. Ruschewitz (Universität zu Köln):**

Die unter Punkt III. 2 und insbesondere Punkt III. 2.2 und 2.3 präsentierten Ergebnisse entstammen einer im Juni 2010 ins Leben gerufenen Kooperation zwischen den obig genannten Arbeitskreisen. Ziel war es hierbei, Monoalkalimetallhydrogenacetylide sowie Dialkalimetalacetylide in flüssigem Ammoniak *in situ* zu generieren bzw. in Lösung zu bringen und anschließend – teils unter Verwendung von Chelatreagenzien – als Ammoniakate auszukristallisieren, um somit bei den Acetylidien äußerst seltene Einkristalle zu erhalten. Dies könnte ein entscheidender Schritt hin zur Lösungsschemie von Acetylidien sein.

Die dabei eingesetzten binären Acetylidfestkörper  $A^I_2C_2$  mit  $A^I = Li-Cs$  sowie  $CaC_2$  und  $BaC_2$  wurden von *Stefan Liebig* am Arbeitskreis *Ruschewitz* dargestellt (III. 2.2). Die Umsetzung dieser in flüssigem Ammoniak, die Durchführung des anschließenden Temperaturprogramms und Konzentrationsprozesses (siehe jeweils „Durchführung“ bei III. 2) sowie die röntgenographische Charakterisierung erfolgte im Rahmen meines Promotionsvorhabens an der Universität Regensburg. Zudem wurden im Rahmen eines Forschungspraktikums von *U. Friedrich* unter punktueller Begleitung von *S. Liebig* Hydrogenacetylid *in situ* in flüssigem Ammoniak dargestellt und mit Chelatreagenzien umgesetzt (III. 2.2).

Die Früchte dieser Kooperation sind derzeit anhand einer Publikation („Proof of Solubility of the Acetylide Ion  $C_2^{2-}$  – Syntheses and Crystal Structures of  $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ ,  $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$  and  $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$ “) <sup>[80]</sup> und weiteren geplanten Veröffentlichungen sowie einer Fortführung der Zusammenarbeit ersichtlich. Die erhaltenen Ergebnisse finden zudem Eingang in die Dissertation von *S. Liebig*.

---

## 2.2 Darstellung von Monoalkalimetallhydrogenacetylen und Dialkalimetallacetylen

### 2.2.1 Monoalkalimetallhydrogenacetylide $A^I C_2H$ mit $A^I = Li-Cs$

Elementares Alkalimetall wurde in ein zuvor evakuiertes *Schlenk*-Gefäß eingewogen. Circa 25 ml flüssiges Ammoniak wurden einkondensiert und das Reaktionsgefäß für einige Tage bis Wochen bei  $-40\text{ }^{\circ}\text{C}$  gelagert, bis es zu einer ausreichenden Solvation des jeweiligen Elements gekommen war. Die anschließende Einleitung von Acetylen, welches durch eine Gasreinigungsstrecke (analog Abbildung 2) geleitet wurde, in die tiefblau gefärbte Lösung geschah im Überschuss bis zum Umschlag nach Farblos. Das Lösungsmittel wurde entgegen dem literaturüblichen Vorgehen<sup>[52-55]</sup> nicht abgezogen, da eine Reaktion bzw. ein Auskristallisieren der *in situ* generierten Monoalkalimetallhydrogenacetylide angestrebt wurde.

Diese Arbeiten wurden im Rahmen des Forschungspraktikums von *U. Friedrich* und unter punktueller Begleitung von *S. Liebig* an der Universität Regensburg durchgeführt.

### 2.2.2 Dialkalimetallacetylide $A^I_2C_2$ mit $A^I = Li-Cs$

Zur Darstellung der Dialkalimetallethinide  $A^I_2C_2$  mit  $A^I = K-Cs$  wurde zunächst das jeweilige Hydrogenacetylid  $A^I C_2H$  synthetisiert, indem das Alkalimetall bei  $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$  in flüssigem Ammoniak gelöst und anschließend Acetylen eingeleitet wurde. Dies geschah bis hin zu einer farblosen Lösung, von welcher der Ammoniak abgedampft wurde. Nach zweistündiger Trocknung des verbleibenden weißen Hydrogenethinidpulvers (charakterisiert via XRPD) kam es zur Zugabe von Alkalimetall (in 10 %igem molaren Überschuss), woraufhin Ammoniak einkondensiert wurde. Nach erneutem Abziehen des Lösungsmittels und anschließendem Erhitzen auf  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  ließ sich das pure Dialkalimetallacetylid erhalten, dessen Reinheit ebenfalls mittels XRPD überprüft wurde.

Für die erfolgreiche Synthese von  $Na_2C_2$  genügte es hingegen,  $Na_2C_2H$  im Vakuum auf ca.  $250\text{ }^{\circ}\text{C}$  zu erhitzen.<sup>[74,60]</sup>

$Li_2C_2$  wurde folgendermaßen dargestellt: Stöchiometrische Mengen von Lithium und Graphit (zuvor im Vakuum bei  $1073\text{ K}$  für 24 Stunden erhitzt) wurden in eine gesäuberte Ta-Ampulle gegeben und diese unter He-Atmosphäre (800 mbar) verschlossen. Das Tantalgefäß wurde in eine Quarzampulle überführt und dessen Öffnung ebenfalls abgeschmolzen. Daraufhin wurde die Quarzampulle für 24 Stunden bei  $1073\text{ K}$  erhitzt, bevor sie abkühlte, indem die Wärmezufuhr über den Ofen abgeschaltet wurde. Eine XRPD-Messung bestätigte die Reinheit des erhaltenen Produkts.

Diese Arbeiten wurden allesamt von *S. Liebig* an der Universität zu Köln durchgeführt.

## 2.3 Acetylid-Ammoniakate

### 2.3.1 $K_2C_2 \cdot 2NH_3$

#### 2.3.1.1 Durchführung

0.051 g (0.50 mmol) der binären Phase  $K_2C_2$  wurden unter Inertgasbedingungen in ein *Schlenk*-Gefäß eingewogen, woraufhin unter Kühlung durch eine Isopropanol-Trockeneis-Mischung ca. 20 ml flüssiges Ammoniak einkondensiert wurden. Hieraus resultierte eine farblose Lösung mit augenscheinlich unlöslichem, schwarzem Bodensatz. Zunächst erfolgte eine Lagerung des Reaktionsgefäßes bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  für mehrere Wochen. Im Anschluss daran wurde in die  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  kalte Tiefkühltruhe gewechselt, um die Kristallisation eines möglicherweise gelösten Festkörpers zu begünstigen. Nach mehreren Monaten konnten andeutungsweise sehr kleine, farblose Kristalle an der Wand direkt über dem Ammoniak beobachtet werden. Die Einengung der Reaktionsmischung auf ca. die Hälfte an Ammoniakvolumen sollte diese beginnende Kristallisation verstärken, was sich ein bis zwei Monate später auch als erfolgreich herausstellte, als ein thermisch sehr instabiler, äußerst luftempfindlicher, farbloser Kristall isoliert und einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen werden konnte.

#### 2.3.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Struktur der Verbindung  $K_2C_2 \cdot 2NH_3$  wurde unter Zuhilfenahme *direkter Methoden* in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  gelöst. Die drei symmetrieunabhängigen Nichtwasserstoffatome Kohlenstoff, Stickstoff und Kalium wurden anisotrop verfeinert. Die Wasserstoffatome des Ammoniakmoleküls konnten direkt als verbleibende Maxima der Fourierkarte entnommen und isotrop verfeinert werden.

Unter der Verwendung der Programme X-RED/X-SHAPE<sup>[39]</sup> erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Datensatzes. Abschließend wurde mit Hilfe des Programms PLATON<sup>[40]</sup> die Symmetrie überprüft (ADDSYM) und auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken getestet (CALC HBOND).

In Tabelle 3 sind die Endwerte der Verfeinerung sowie Angaben zur Datensammlung und Strukturlösung von  $K_2C_2 \cdot 2NH_3$  aufgeführt.

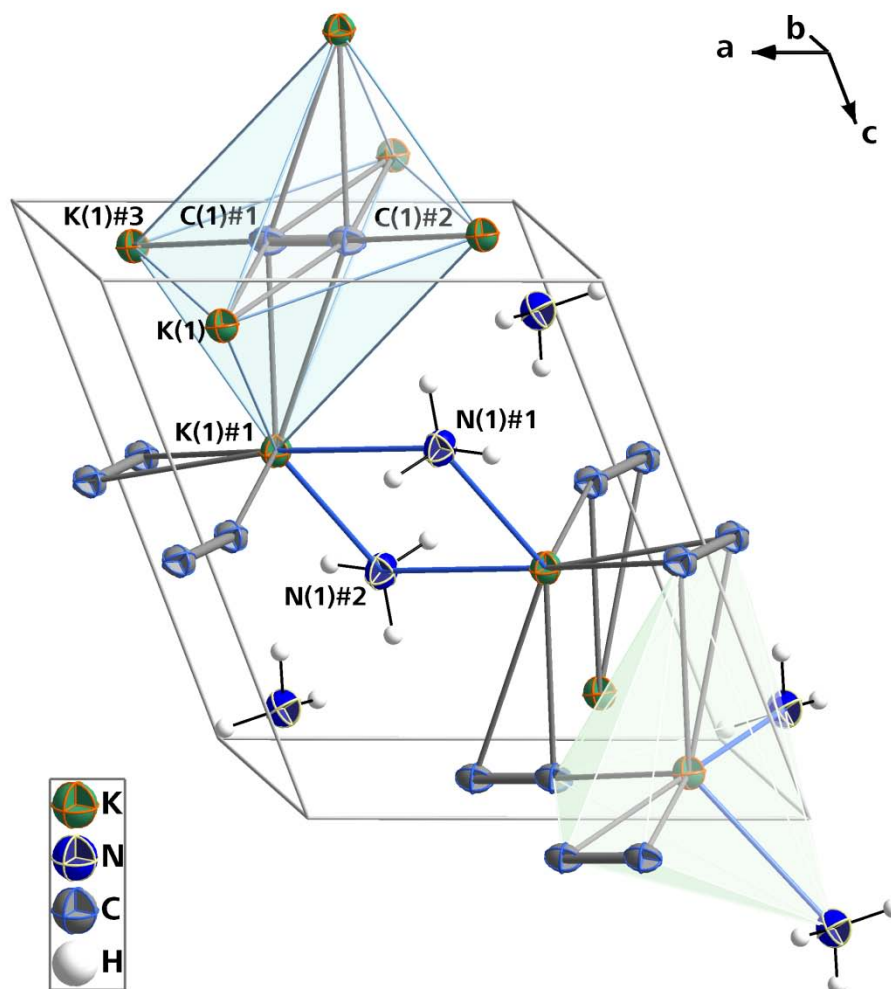
---

**Tabelle 3:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ .

Summenformel	$H_6K_2C_2N_2$
Formelmasse [ $g \cdot mol^{-1}$ ]	136.29
Kristallfarbe, Kristallform	farblos, quaderförmig
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Z	2
$\mu$ [ $mm^{-1}$ ]	1.422
$\rho_{calc}$ [ $mg/m^3$ ]	1.485
$a$ [Å]	7.1658(13)
$b$ [Å]	5.5810(14)
$c$ [Å]	8.3330(15)
$\beta$ [°]	113.881(13)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	304.73(11)
Röntgenquelle	MoK $\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	65.0
$\varphi$ -Inkrement [°]	1.2
$T$ [K]	123(2)
F(000)	140
$T_{min}, T_{max}$	0.7541, 0.8175
gemessene Reflexe	4392
unabhängige Reflexe	605
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	534
$R_{int}$	0.0229
$\theta$ -Bereich [°] / Completeness	3.18 – 26.48 / 95.6
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0231, 0.0478
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0192, 0.0471
Goof	1.109
Parameter / Restraints	40 / 0
Restelektronendichte [ $e \cdot \text{Å}^{-3}$ ]	0.212 / –0.172

### 2.3.1.3 Strukturbeschreibung

Die Titelverbindung kristallisiert in der Raumgruppe  $P2_1/n$  und wird lediglich aus einem asymmetrischen Kohlenstoff-, Stickstoff- und Kaliumatom sowie drei Wasserstoffatomen aufgebaut. Diese finden sich allesamt auf allgemeinen Lagen (4e) der genannten Raumgruppe. Die gewählte Formeleinheit  $K_2C_2 \cdot 2NH_3$  ist in der in Abbildung 6 gezeigten Elementarzelle zweimal wiederzufinden.



**Abbildung 6:** Elementarzelle von  $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ . Die pseudo-oktaedrische Umgebung um eine Acetylidhantel sowie die quasi-trigonal bipyramidale Koordination um ein Kaliumkation sind durch Polyederschattierung hervorgehoben. Alle Atome (außer H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; #2  $-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$ ; #3  $x, 1+y, z$ .

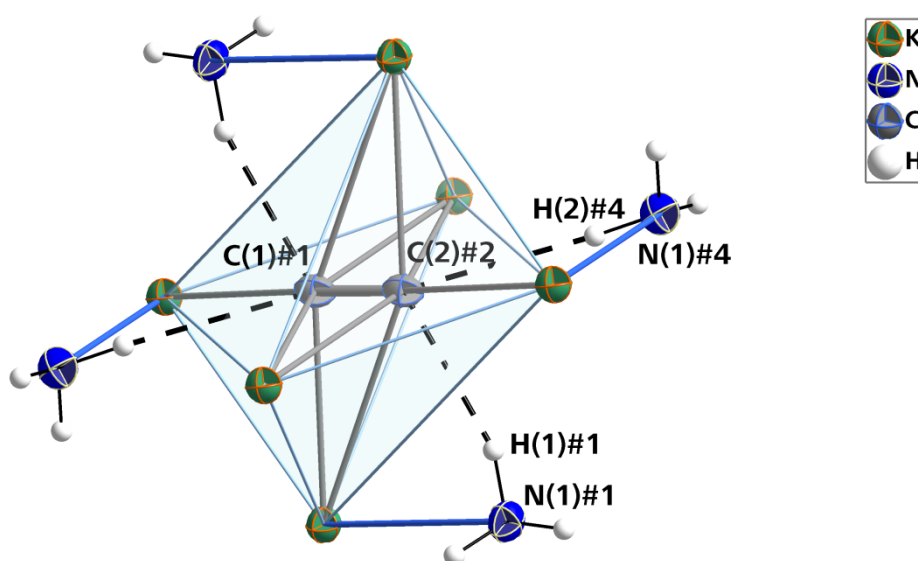
**Tabelle 4:** Ausgewählte Abstände in  $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ : Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; #2  $-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$ ; #3  $x, 1+y, z$ .

C(1)#1–C(1)#2	1.242(3) Å	C(1)#1–K(1)	3.1204(16) Å	C(1)#2–K(1)	2.9991(15) Å
C(1)#1–K(1)#3	3.1566(17) Å	C(1)#1–K(1)#1	2.9939(17) Å	C(1)#2–K(1)#1	3.3385(18) Å
K(1)#1–N(1)#1	2.8930(15) Å	K(1)#1–N(1)#2	2.9626(16) Å		

Das Anion der Titelverbindung, das Acetyliddianion  $C_2^{2-}$ , wird durch das asymmetrische C(1)-Atom über ein Inversionszentrum generiert. Die beobachtete Bindungslänge beträgt 1.242(3) Å, womit sie im Vergleich mit dem bislang stets postulierten Wert für „die“ C–C-Dreifachbindung von ca. 1.20 Å (Acetylen: 1.205 Å,<sup>[64]</sup>  $K_2C_2$ : 1.19(1) Å,<sup>[62]</sup>  $CaC_2$ : 1.191 Å)<sup>[59]</sup> geringfügig verlängert auftritt. Jene



Abweichung vom angenommenen Wert für die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Dreifachbindung findet sich auch bei einigen ternären Alkalimetall-Übergangsmetall-Acetylenen. Angeführt seien hier die Kalium enthaltenden Verbindungen  $\text{K}_2\text{PdC}_2$  (1.2458(6) Å),<sup>[79]</sup>  $\text{Na}_2\text{PdC}_2$  (1.263(3) Å) und  $\text{Na}_2\text{PtC}_2$  (1.289(4) Å).<sup>[77]</sup> Im Falle dieser ternären Carbide werden die verhältnismäßig langen C–C-Bindungen mit großer Wahrscheinlichkeit durch starke Rückbindungseffekte seitens des jeweiligen Übergangsmetalls hervorgerufen. Diese Überlegung kann freilich nicht für die C–C-Bindung in  $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  herangezogen werden. Eine mögliche Erklärung könnte hingegen das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken sein, welche durch elektrostatische Wechselwirkung für eine Aufweitung der C–C-Bindung sorgen. Bei der Untersuchung von  $\text{N–H} \cdots [\text{C}_2^{2-}]$ -Wasserstoffbrücken muss die Acetylid-Hantel zunächst als  $\pi$ -Akzeptor betrachtet werden, wozu zumindest zwei vergleichbare Beispiele mit  $\text{O–H} \cdots [\text{C}\equiv\text{C}]$ -Wasserstoffbrücken existieren.<sup>[48]</sup> Die durchschnittlichen H··A -Abstände belaufen sich dabei auf 2.51 Å, diejenigen für den Donor-Akzeptor-Abstand auf 3.35 Å, womit sie nach der Klassifikation von Jeffrey<sup>[49]</sup> als schwache Wasserstoffbrücken einzuordnen sind. Die korrespondierenden Werte in der Titelverbindung liegen durchaus deutlich über jenen aus der Literatur. Zudem sind die in Frage kommenden N–H-Bindungen keineswegs auf die Kohlenstoffhantelmitte ausgerichtet. Vielmehr erscheint eine unmittelbare Wechselwirkung mit den formal negativ geladenen C-Atomen wahrscheinlich. Die solchermaßen auffindbaren Wasserstoffbrücken sind die mittelstarke (größtenteils elektrostatische)  $\text{N(1)\#1–H(1)\#1} \cdots \text{C(2)\#2}$ -Brücke ( $\text{AH} = 2.34(2)$  Å,  $\text{D} \cdots \text{A} = 3.226(2)$  Å,  $\text{A} \cdots \text{H–D} = 162(2)^\circ$ ) sowie die schwache  $\text{N(1)\#4–H(2)\#4} \cdots \text{C(2)\#2}$ -Wechselwirkung ( $\text{A} \cdots \text{H} = 2.53(3)$  Å,  $\text{D} \cdots \text{A} = 3.420(2)$  Å,  $\text{A} \cdots \text{H–D} = 162(2)^\circ$ ), die in Abbildung 7 dargestellt sind. Die Kohlenstoff-Kohlenstoff-Hantel in  $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  weist indes keine Anzeichen einer Orientierungsfehlordnung auf, wie sie bei vielen anderen Acetylidverbindungen beobachtet wird.<sup>[58]</sup>

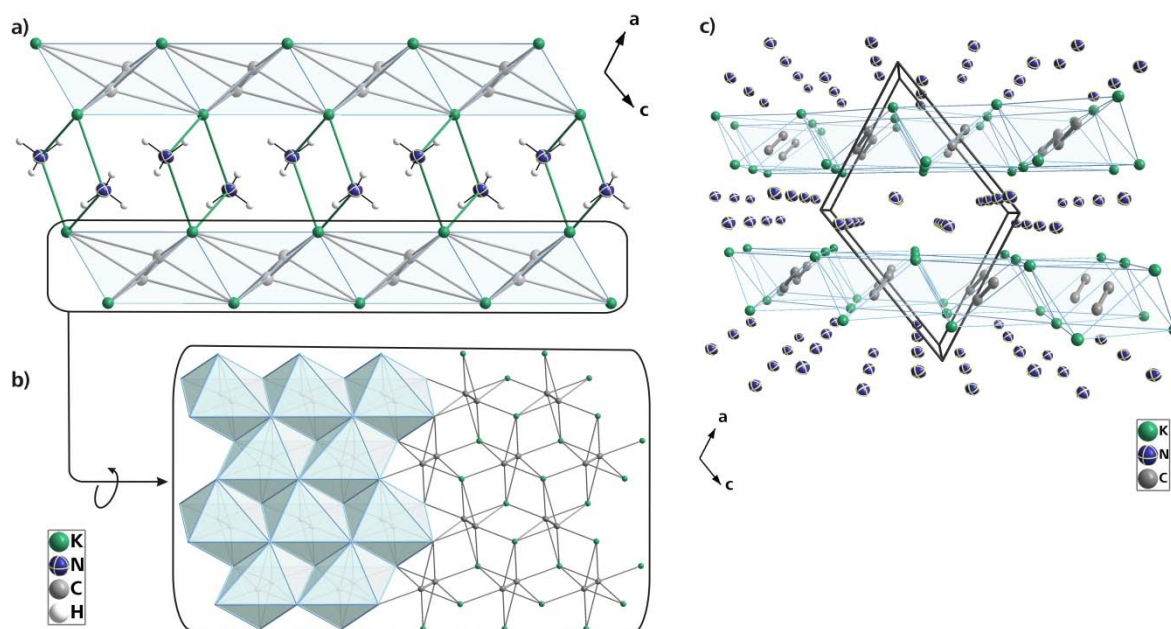


**Abbildung 7:** Wasserstoffbrücken in  $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Je zwei der vier eingezeichneten Wasserstoffbrücken sind identisch bzw. die daran beteiligten Atome sind durch Inversionssymmetrie generiert. Die Werte für die beiden Wasserstoffbrücken finden sich im laufenden Text. Alle Atome (außer H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1.5-x, 0.5+y, 0.5-z$ ; #2  $-0.5+x, 0.5-y, 0.5+z$ ; #4  $1-x, -y, -z$ .

Die Koordinationssphäre des Anions (Abbildung 7) setzt sich aus sechs Kaliumkationen zusammen, wodurch ein stark verzerrtes, leicht gestrecktes Oktaeder entsteht. Die zum Teil weit streuenden C–K-Abstände von 2.9939(17), 2.9991(15), 3.1204(16), 3.1566(17) und 3.3385(18) Å stimmen gut mit den aus der Literatur bekannten Werten sowohl der binären und ternären Acetylide  $\text{K}_2\text{C}_2$  (3.009(5) - 3.146(3) Å),<sup>[62]</sup>  $\text{KAgC}_2$  (3.0506(8) Å),<sup>[75]</sup>  $\text{KAuC}_2$  (3.019(4) Å),<sup>[76]</sup>  $\text{KCuC}_2$  (3.1630(2) Å),<sup>[74]</sup>  $\text{K}_2\text{PdC}_2$  (2.9978(2) und 3.4494(6) Å) und  $\text{K}_2\text{PtC}_2$  (3.0083(5) und 3.460(2) Å)<sup>[79]</sup> als auch mit jenen der

Hydrogenacetylidammoniakate  $\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H}) \cdot 2\text{NH}_3$  (2.997(3) - 3.291(3) Å) und  $\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H}) \cdot 2\text{NH}_3$  (3.023(3) - 3.375(4) Å)<sup>[60]</sup> überein. Die Wasserstoffbrücken ausbildenden Ammoniakmoleküle befinden sich auf vier der zwölf Kanten des verzerrten  $(\text{C}_2)\text{K}_6$ -Oktaeders und sind damit zur erweiterten Koordinationssphäre zu zählen, wodurch sich eine Koordinationszahl von 10 (6+4) für die Ethinidmoleküle ergibt.

Das kristallographisch unabhängige Kaliumkation verbindet die  $\text{NH}_3$ -Moleküle mit den Acetylidionen (ohne Berücksichtigung der Wasserstoffbrücken wie in Abbildung 6) und erhält somit ein Polyeder mit einer  $(\text{NH}_3)_2(\eta^2\text{-C}_2^{2-})_2(\eta^1\text{-C}_2^{2-})$ -Koordinationssphäre. Zwei der drei C-Hanteln koordinieren hierbei side-on, das dritte Acetylidion end-on, womit dem Alkalimetall eine Koordinationszahl von 7 (2+4+1) zuzuweisen ist. Lässt man die zweifache Haptizität, mit der zwei der symmetrieeerzeugten  $\text{C}_2^{2-}$ -Anionen an das  $\text{K}^+$ -Kation koordinieren, außer Acht, wird die koordinative Umgebung des Kaliumatoms am besten mit der Geometrie einer leicht verzerrten trigonalen Bipyramide beschrieben, welche aus einem  $\text{NH}_3$  und einem  $\text{C}_2^{2-}$  in axialer Position sowie aus einem  $\text{NH}_3$  und zwei  $\text{C}_2^{2-}$  in äquatorialer Position aufgebaut wird (vgl. Abbildung 6).



**Abbildung 8 a)** 2-dimensionale Schichten, die aus sechsfach kantenverknüpften  $(\text{C}_2)\text{K}_6$ -Oktaedern (hervorgehoben in hellblauer Farbe) gebildet werden, verlaufen parallel zur kristallographischen  $b$ -Achse in  $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ . Diese Struktur motive werden durch Ammoniakmoleküle voneinander separiert.

**b)** Blick auf eine der Schichten aus a) mit senkrechter Blickrichtung auf die aus Oktaedern aufgebaute Schicht.

**c)** Ähnliche Darstellung wie in a), jedoch mit tiefererzeugender Projektion. Darstellung ohne koordinative Bindungen zwischen N und K sowie ohne H-Atome.

Sämtliche Atome als Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (bis auf H-Atome, sowie die K-Atome der blau dargestellten Oktaeder in c).

Das Strukturmotiv im binären Festkörper  $\text{K}_2\text{C}_2$  kann als verzerrte Variante der 3-dimensionalen Antifluoritstruktur betrachtet werden.<sup>[62]</sup> Jede  $\text{C}_2^{2-}$ -Hantel ist dabei von einem verzerrten Würfel aus acht  $\text{K}^+$ -Kationen umgeben. Im Gegensatz dazu besteht  $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  aus Schichten von Kalium- und Acetylidionen, die durch Ammoniakmoleküle voneinander separiert sind. Wie in Abbildung 8 gezeigt, verlaufen diese Schichten entlang der kristallographischen  $b$ -Achse und enthalten sechsfach kantenverknüpfte  $\text{K}^+$ -Oktaeder mit  $\text{C}_2^{2-}$ -Hanteln im Polyederzentrum. Dieses 2-dimensionale Strukturmotiv der Titelverbindung kann als verzerrte Variante der Schichten in Verbindungen vom  $\text{CdI}_2$ -Typ aufgefasst werden.

### 2.3.2 $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$

#### 2.3.2.1 Durchführung

In ein zuvor ausgeheiztes Reaktionsgefäß wurden unter Argonatmosphäre  $\text{Rb}_2\text{C}_2$  (0.066 g, 0.34 mmol) und  $\text{BaC}_2$  (0.48 g, 0.30 mmol) eingewogen. Kurz darauf wurden ca. 20 ml flüssiges Ammoniak einkondensiert, woraufhin jedoch keine augenscheinliche Änderung des schwarzen Eduktpulvers eintrat. Das Reaktionsgefäß mit einer farblosen Lösung über einem schwarzen Bodensatz lagerte für mehrere Wochen bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$ , bevor es bei  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt wurde, um die Kristallisation von eventuell in Lösung gegangenen Pulvers zu begünstigen.

Nach vier Monaten konnten im Ansatz Ansammlungen von bei äußerer Betrachtung zunächst nicht erkennbarer, äußerst fein verwachsener, farblos-weißer Kristalle aufgefunden werden. Nach langwierigen Isolierungsversuchen gelang es schließlich, ein einkristallin erscheinendes, farbloses, dünnes Plättchen für ein Röntgenbeugungsexperiment zu präparieren.

In zwei weiteren, im Rahmen dieser Arbeit nicht näher aufgeführten Ansätzen wurden jeweils  $\text{Rb}_2\text{C}_2$  und  $\text{BaC}_2$  getrennt eingesetzt. In ersterem wurden nach einigen Monaten kleine, farblose Kristalle an der Glaswand beobachtet. Jedoch dampfte in den darauffolgenden Wochen das Ammoniak unbemerkt aus dem *Schlenk*-Gefäß ab, woraufhin lediglich weißes Pulver als Rückstand vorzufinden war. Das eingesetzte  $\text{BaC}_2$  zeigte keinerlei Anzeichen von Löslichkeit, noch konnten Kristalle in dem schwarzen Eduktpulver ausgemacht werden. Aufgrund letztgenannter Beobachtung kann davon ausgegangen werden, dass das Bariumacetylid im Ansatz mit Rubidiumacetylid nicht in Lösung geht und somit keine Acetylidionenquelle darstellt.

#### 2.3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Zunächst wurde der am Ende der Messung am Röntgendiffraktometer erhaltene Datensatz triklin mit Hilfe des X-AREA-Programmpakets<sup>[38]</sup> integriert und soweit gelöst, bis die Raumgruppe sowie die Elementarzelle unzweifelhaft feststanden. Mit diesen Informationen wurde der ursprüngliche Datensatz alsdann erneut integriert, allerdings in der korrekten Laueklasse monoklin  $2/m$ . Nun erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur<sup>[39]</sup> unter Angabe des zutreffenden Elementarzelleninhalts sowie der richtigen zentrosymmetrischen Raumgruppe  $C2/m$ . Dabei wurde von einer Plättchenform des gemessenen Kristalls ausgegangen.

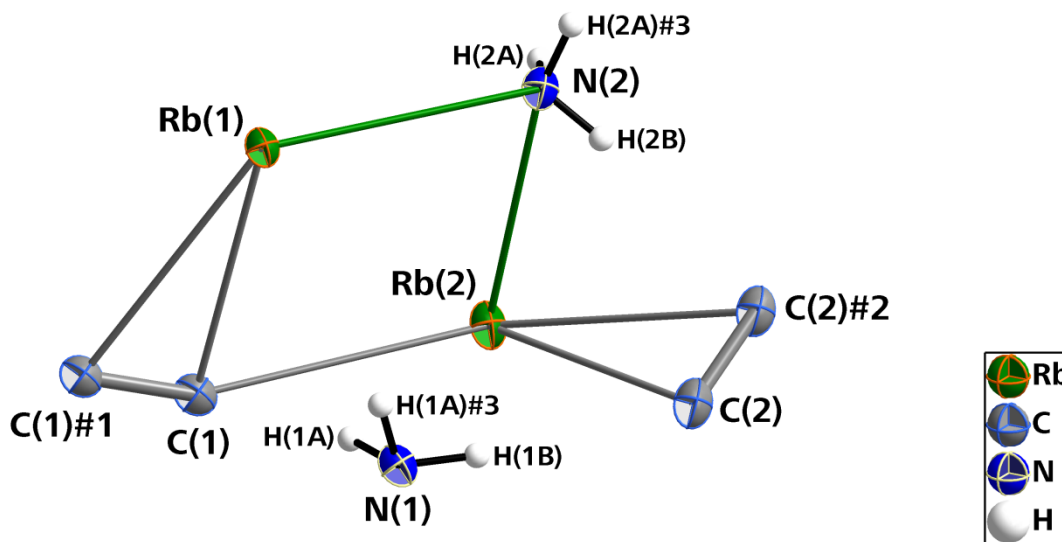
Die Verbindung wurde unter Verwendung des Programms Superflip<sup>[44]</sup> in der Raumgruppe  $C2/m$  gelöst und mit ShelXL<sup>[43]</sup> verfeinert. Zudem wurde mit Hilfe der entsprechenden Tools aus dem Programmpaket PLATON<sup>[40]</sup> auf eine mögliche höhere Symmetrie (ADDSYMM) sowie auf Verzwillingung (TwinRotMat) getestet. Die jeweils zwei symmetrisch unabhängigen Rubidium-, Kohlenstoff- und Stickstoffatome, die allesamt halb besetzt sind, konnten anisotrop verfeinert werden. Zu jedem der beiden Atome N(1) und N(2) konnten die Positionen zweier asymmetrischer Wasserstoffatome als Elektronendichtemaxima der Fourierkarte entnommen werden. Jeweils eines dieser Wasserstoffatome ist ganz besetzt, womit insgesamt drei H-Atome pro N-Atom vorhanden sind. Abschließend wurde auf das Vorhandensein klassischer Wasserstoffbrücken (CALC HBOND)<sup>[40]</sup> überprüft.

**Tabelle 5:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Summenformel	$\text{H}_6\text{Rb}_2\text{C}_2\text{N}_2$
Formelmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	229.02
Kristallfarbe, Kristallform	farbloses Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/m$ (Nr. 12)
$Z$	4
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	15.83
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	2.480
$a$ [Å]	10.864(2)
$b$ [Å]	4.9543(01)
$c$ [Å]	11.568(2)
$\beta$ [°]	99.93(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	613.3(2)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	65.0
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.8
$T$ [K]	123(2)
$F(000)$	424
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.1732, 0.4026
gemessene Reflexe	4381
unabhängige Reflexe	664
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	582
$R_{\text{int}}$	0.0472
$\theta$ -Bereich [°] / Completeness	3.81 – 26.50 / 92.5
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0308, 0.0655
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0267, 0.0643
GooF	1.059
Parameter / Restraints	51 / 0
Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	0.716 / –0.813

### 2.3.2.3 Strukturbeschreibung

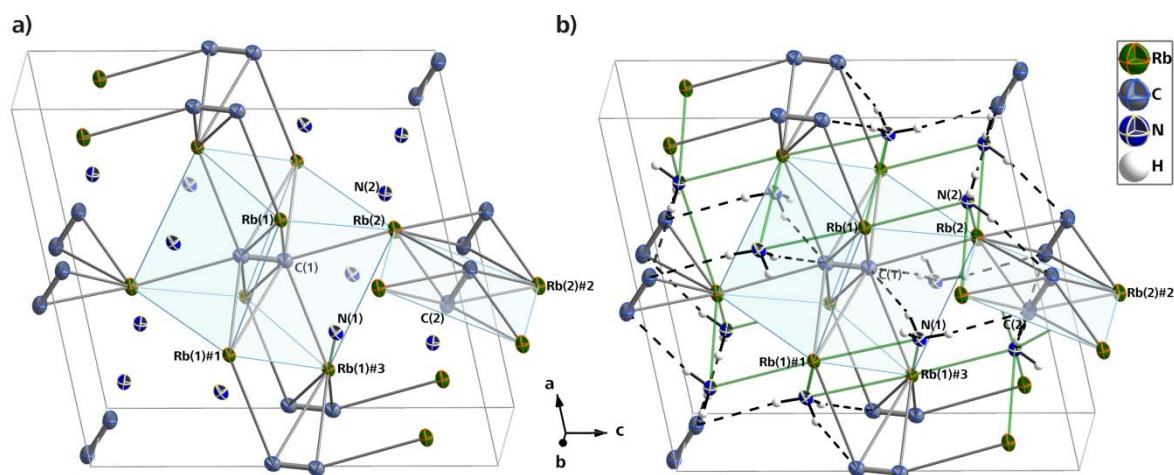
Die für diese Verbindung gewählte Formeleinheit  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  gibt die in der asymmetrischen Einheit vorhandenen Atome möglichst genau wieder. So finden sich darin zwei Kohlenstoffatome, zwei Rubidiumatome sowie zwei Stickstoffatome mit jeweils zwei kristallographisch unabhängigen Wasserstoffatomen. Bis auf zwei der H-Atome, welche auf einer allgemeinen Lage anzutreffen sind, besetzen sämtliche Atome eine spezielle Lage (halbbesetzt). Ein Blick auf Abbildung 9 offenbart, dass die beiden Atome C(1) und C(2) jeweils eine Acetylidhantel generieren.



**Abbildung 9:** Asymmetrische Einheit in  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , in der die beiden aus C(1) und C(2) generierten Acetylidhanteln zu sehen sind. Außerdem werden ansatzweise Teile der vielfachen koordinativen Wechselwirkungen zwischen den Atomen und Molekülen der Verbindung dargestellt. Alle Atome (außer H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, y, 1-z$ ; #2  $1-x, y, 2-z$ ; #3  $x, 2-y, z$ .

Die beiden  $\text{C}_2^{2-}$ -Anionen weisen nahezu exakt dieselben intramolekularen Abstände von 1.238(12) Å (C(1)–C(1)#1) und 1.238(11) Å (C(2)–C(2)#2) auf, was wiederum gut mit dem bei Neutronenbeugungsuntersuchungen an Pulvern von  $\text{Rb}_2\text{C}_2$  ermittelten Wert von 1.224(7) Å (bei 298 K) übereinstimmt.<sup>[63]</sup> Im Vergleich mit  $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  (III. 2.3.1) kommt es zu einer geringen C–C-Bindungsverkürzung von 0.024 Å, welche in Abschnitt III. 2.3.4 diskutiert werden soll.

Die koordinative Umgebung der zwei Kohlenstoffhanteln ist hingegen auf den ersten Blick äußerst ungleich. So zeigt Abbildung 10a) die quadratisch-prismatische Koordination um die C(1)-Hantel, welche annähernd als würfelförmig zu bezeichnen ist und zu einer Koordinationszahl von 8 für jenes Acetylidion führt. Die hierbei auftretenden C–Rb-Abstände belaufen sich auf 3.248(3), 3.286(6), 3.447(5) und 3.460(4) Å und können gemeinsam mit weiteren für die Anionenkoordination relevanten Abständen Tabelle 6 entnommen werden. Vier der acht umgebenden Rb-Atome koordinieren in verbrückender Weise an beide C-Atome der Hantel, die verbleibenden jeweils an eines. Im Vergleich dazu weist die  $\text{C}_2$ -Hantel in der binären Festkörperverbindung  $\text{Rb}_2\text{C}_2$ <sup>[63]</sup> eine Umgebung eines verzerrten, dreifach überdachten, trigonalen Prismas aus Rb-Atomen mit einer Koordinationszahl von 9 auf. Die koordinative Rb-Umgebung der C(2)-Hantel in  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  erscheint demgegenüber mit einer Koordinationszahl von 4 als sehr spärlich. Die daraus resultierende quadratisch-planare Acetylidion-Umgebung beinhaltet C–Rb-Abstände von 3.285(3) und 3.431(4) Å (Abbildung 10).



**Abbildung 10:** Koordinative Umgebung der beiden aus C(1) und C(2) generierten Acetylidionen in  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ , veranschaulicht anhand der Abbildung der Elementarzelle **a)** mit allen Rb–C-Wechselwirkungen und **b)** mit sämtlichen, innerhalb der Atome und Moleküle der Elementarzelle auftretenden koordinativen Wechselwirkungen, inklusive Wasserstoffbrücken.

Alle Atome (außer H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, y, 1-z$ ; #2  $1-x, y, 2-z$ ; #3  $-0.5+x, -0.5+y, z$ .

**Tabelle 6:** Ausgewählte Abstände in  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .

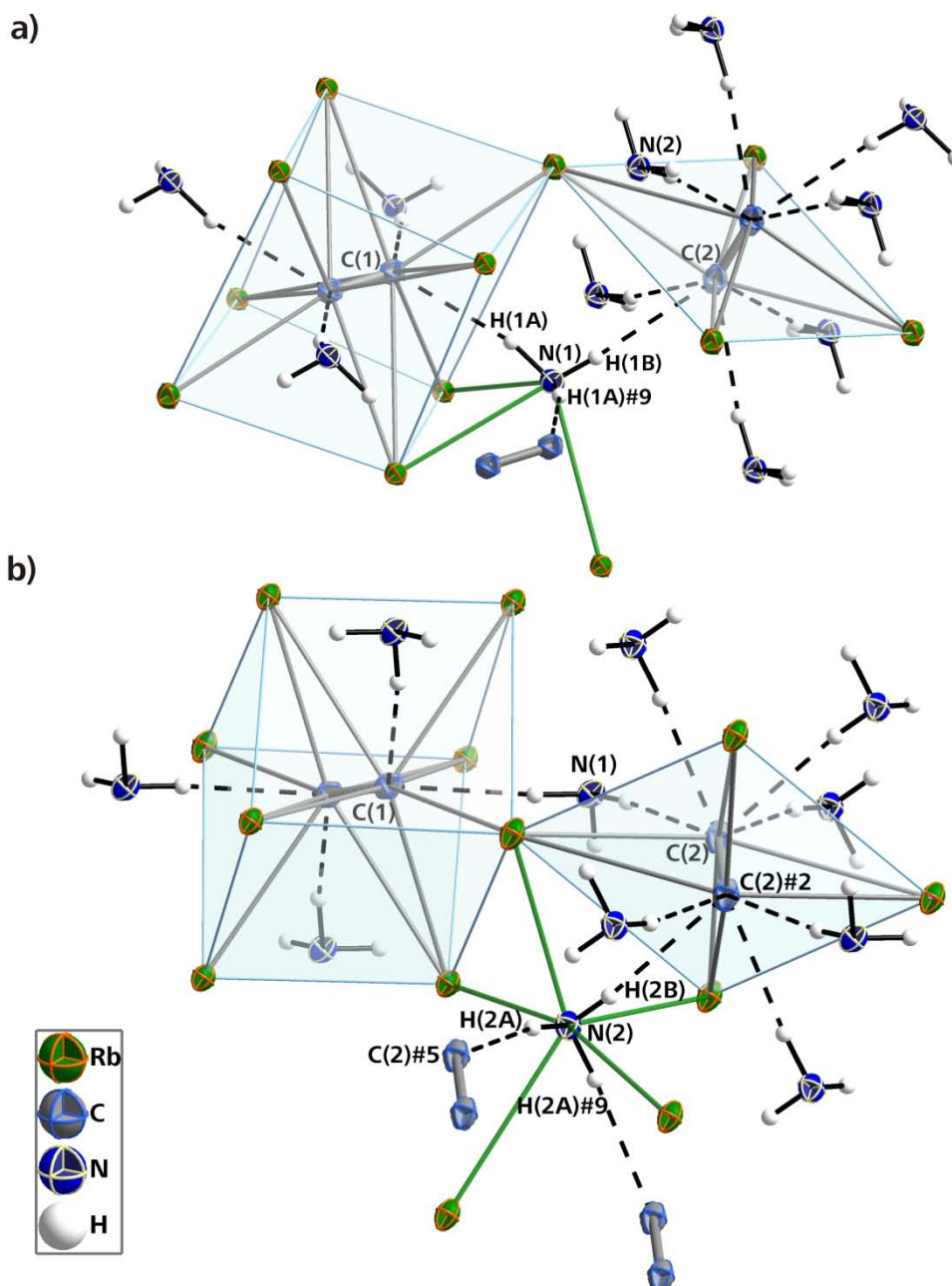
Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, y, 1-z$ ; #2  $1-x, y, 2-z$ ; #3  $-0.5+x, -0.5+y, z$ ; #4  $0.5+x, 0.5+y, z$ ; #5  $0.5+x, -0.5+y, z$ ; #6  $1-x, 1+y, 2-z$ ; #7  $-0.5+x, 0.5+y, z$ ; #8  $1.5-x, 0.5+y, 2-z$ ; #9  $x, 2-y, z$ .

Anionen-KO	C(1)–C(1)#1	1.238(12) Å	C(2)–C(2)#2	1.238(11) Å	C(1)–Rb(1)	3.248(3) Å
	C(1)–Rb(1)#1	3.460(4) Å	C(1)–Rb(1)#3	3.447(5) Å	C(1)–Rb(2)	3.286(6) Å
	C(2)–Rb(2)	3.285(3) Å	C(2)–Rb(2)#2	3.431(4) Å		
Kationen-KO	Rb(1)–C(1)	3.248(3) Å	Rb(1)–C(1)#1	3.460(4) Å	Rb(1)–C(1)#4	3.447(5) Å
	Rb(1)–N(1)#1	3.138(5) Å	Rb(1)–N(1)#4	3.212(3) Å	Rb(1)–N(1)#5	3.212(3) Å
	Rb(1)–N(2)	3.310(5) Å	Rb(2)#6–C(2)	3.431(4) Å	Rb(2)#6–C(2)#2	3.285(3) Å
	Rb(2)#6–C(1)#6	3.286(6) Å	Rb(2)#6–N(2)#2	3.166(3) Å	Rb(2)#6–N(2)#6	3.166(3) Å
	Rb(2)#6–N(2)#7	3.491(5) Å	Rb(2)#6–N(2)#8	3.515(5) Å		

Um die vorhandenen Wechselwirkungen ausgehend von den  $\text{C}_2^{2-}$ -Ionen gänzlich zu erfassen, müssen zudem Wasserstoffbrücken in die Betrachtung mit einbezogen werden, welche in Abbildung 10b und Abbildung 11 dargestellt und in Tabelle 7 aufgelistet sind. Das C(1)-Atom bildet eine Wasserstoffbrücke aus, die pro C(1)-Hantel vierfach symmetriegeneriert wird. Auf diese Weise wird die Koordinationssphäre dieses Acetylidions auf 12 (8+4) erweitert. Die vier Wasserstoffbrücken sind auf einer Ebene lokalisiert und koordinieren über vier Flächenmitten des Würfels an die Kohlenstoffatome.

Auch für die Koordinationssphäre der C(2)-Hantel kann eine Erweiterung mittels Wasserstoffbrücken beobachtet werden. Drei kristallographische H-Lagen (H(1B), H(2A), H(2B)) zeichnen für die Ausbildung von insgesamt acht Wasserstoffbrücken an das erwähnte  $\text{C}_2^{2-}$ -Ion verantwortlich, wodurch ebenfalls eine erweiterte Koordinationszahl von 12 (4+8) formuliert werden kann. Jeweils vier, auf einer Ebene liegende Wasserstoffatome koordinieren zur dazu parallel ausgerichteten, planaren Rb-Umgebung an ein C-Atom, um mit diesem eine quadratische Pyramide zu bilden. Somit erklärt sich auch die vergleichsweise kleinzahlige Rb-Koordination um die C(2)-Hantel, welche allein offenbar nicht zur Absättigung der zweifach negativen Ladung von  $\text{C}_2^{2-}$  ausreicht.





**Abbildung 11:** N–H···C-Wasserstoffbrücken in  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  anhand der Umgebung der beiden Ammoniakmoleküle mit angrenzenden  $(\text{C}_2)(\text{K}_8)$ - und  $(\text{C}_2)(\text{K}_4)$ -Koordinationspolyedern.

a) Koordinative Umgebung von  $\text{N}(1)\text{H}_3$ .

b) Koordinative Umgebung von  $\text{N}(2)\text{H}_3$ .

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2  $1-x, y, 2-z$ ; #5  $0.5+x, -0.5+y, z$ ; #9  $x, 2-y, z$ .

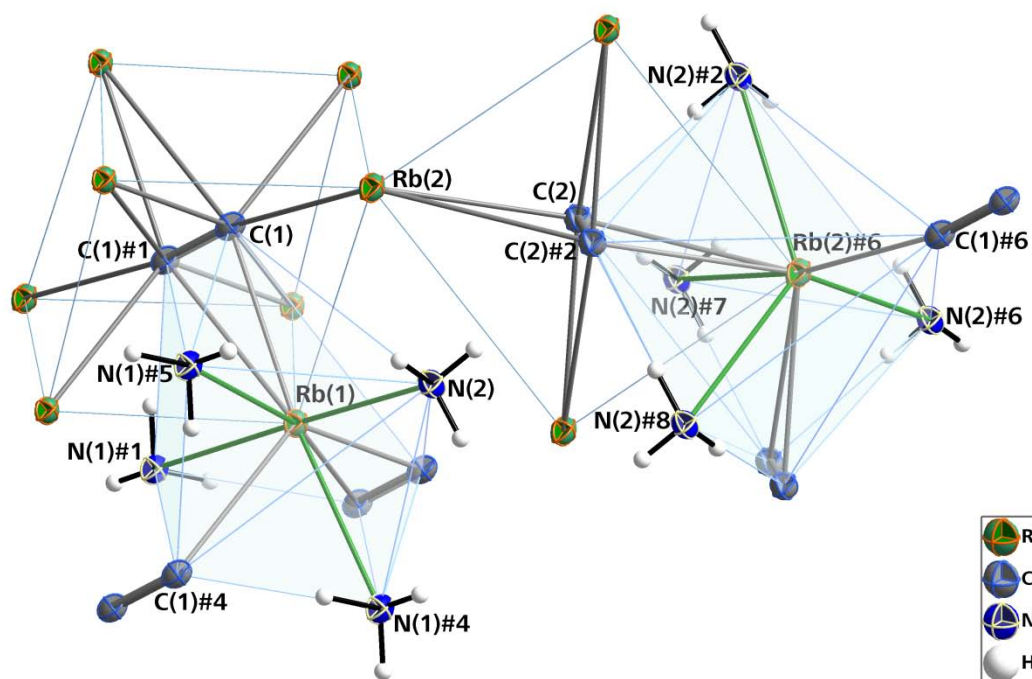
**Tabelle 7:** Werte für die Wasserstoffbrücken in  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #2  $1-x, y, 2-z$ ; #5  $0.5+x, -0.5+y, z$ .

	D–H···A	$d(\text{H} \cdots \text{A}) [\text{\AA}]$	$d(\text{D} \cdots \text{A}) [\text{\AA}]$	(DHA) [°]
Wasserstoffbrücken	$\text{N}(1)\text{--H}(1\text{A})\text{--C}(1)$	2.31(5)	3.238(5)	166(5)
	$\text{N}(1)\text{--H}(1\text{B})\text{--C}(2)$	2.4(1)	3.291(8)	174(7)
	$\text{N}(2)\text{--H}(2\text{A})\text{--C}(2)\#5$	2.33(5)	3.271(5)	170(4)
	$\text{N}(2)\text{--H}(2\text{B})\text{--C}(2)\#2$	2.44(8)	3.264(7)	171(7)

Jedes C-Atom der  $C_2^{2-}$ -Hanteln trägt formal eine einfach negative Ladung. Die hierzu elektrisch positiv geladenen Gegenionen stellen in der Kristallstruktur die beiden kristallographisch unabhängigen Rubidiumkationen Rb(1) und Rb(2) dar. Die für deren Kationenkoordination relevanten Abstände können Tabelle 6 entnommen werden.

In der Koordinationssphäre von Rb(1) befinden sich neun Atome (KOZ = 9), wovon vier insgesamt zwei Ethinidmoleküle aufbauen, eines von einem end-on koordinierenden Acetylidion entstammt und vier N-Atome den umgebenden  $NH_3$ -Molekülen angehören (Abbildung 12). Damit ließe sich für jenes Rubidiumatom auch eine Koordinationszahl von sieben formulieren, sofern die  $\eta^2$ -artige Koordination zweier  $C_2$ -Hanteln außer Acht gelassen wird. Der entstehende Koordinationscluster erinnert am ehesten an eine stark verzerrte, pentagonale Bipyramide, die mittels der  $(\eta^2-C_2^{2-})_2(\eta^1-C_2^{2-})(NH_3)_4$ -Koordinationssphäre aufgespannt wird.



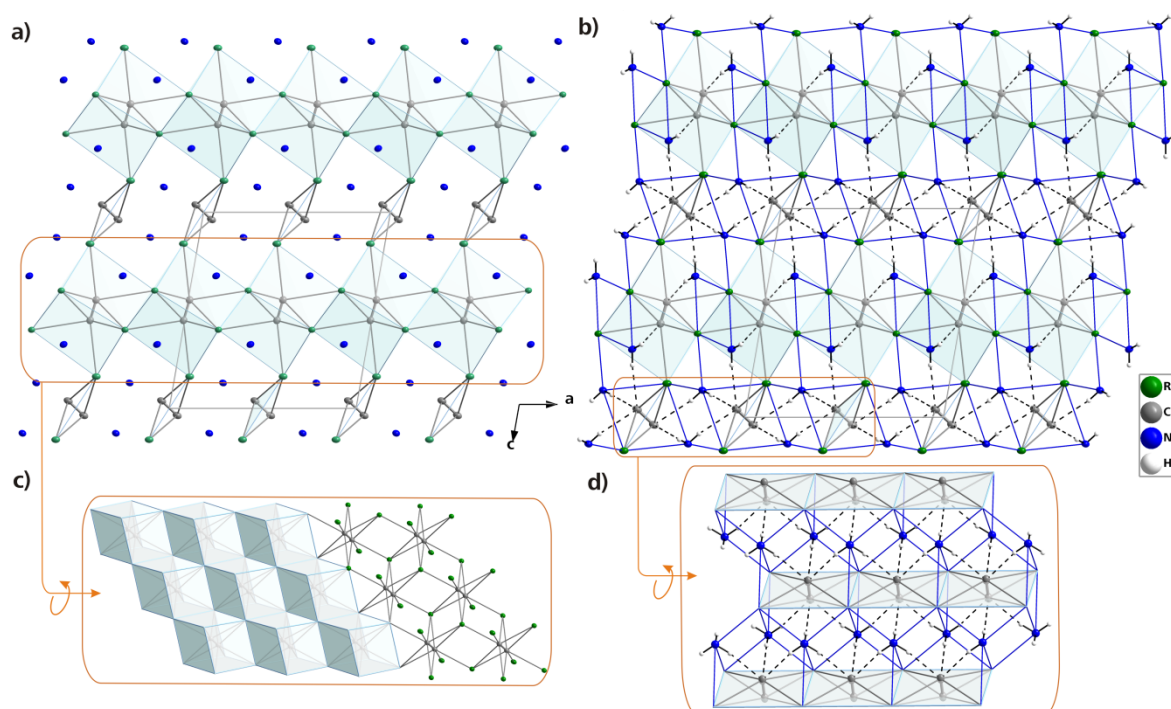
**Abbildung 12:** Koordinative Umgebung der Kationen Rb(1) und Rb(2) in  $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$ . Ohne eingezeichnete H-Brücken. Alle Atome (außer H-Atome) mit Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, y, 1-z$ ; #2  $1-x, y, 2-z$ ; #4  $0.5+x, 0.5+y, z$ ; #5  $0.5+x, -0.5+y, z$ ; #6  $1-x, 1+y, 2-z$ ; #7  $-0.5+x, 0.5+y, z$ ; #8  $1.5-x, 0.5+y, 2-z$ .

In sehr ähnlicher Weise zählen vier  $NH_3$ -Moleküle, zwei side-on sowie eine end-on koordinierende Kohlenstoffhantel zur Koordinationssphäre von Rb(2), womit ebenfalls eine KOZ = 9 zu beobachten ist. Durch Vernachlässigung der  $\eta^2$ -artigen Koordination zweier Ethinidionen analog Rb(1) vermindert sich die Koordinationszahl auf sieben. Der resultierende  $(\eta^2-C_2^{2-})_2(\eta^1-C_2^{2-})(NH_3)_4$ -Koordinationspolyeder (Abbildung 12) kann jedoch mit keinem bekannten Motiv der Molekülgeometrie beschrieben werden, zumal sich zwei der Ammoniakmoleküle in relativ großem Abstand von ca. 3.5 Å vom Kation entfernt finden.

Im Vergleich dazu stellt man beim binären Alkalimetallacetylid  $Rb_2C_2$ <sup>[63]</sup> für beide symmetrisch unabhängigen Rb-Atome eine KOZ = 7 (bzw. 5+2 für eine kristallographische Rb-Lage) fest, welche sich um zwei verringert, sofern die zweifache Koordination an je zwei Acetylidmoleküle vernachlässigt wird.



Abbildung 13a zeigt, wie die einzelnen Koordinationspolyeder der Titelverbindung miteinander wechselwirken und somit raumerfüllende Strukturmotive erzeugen, welche für die Ausbildung der Kristallstruktur verantwortlich sind. So bilden die würfelförmigen  $(C_2)Rb_8$ -Einheiten durch sechsfache Kantenverknüpfung 2-dimensionale Schichten aus. Diese sind entfernt mit einem schichtartigen Ausschnitt der dreidimensionalen, aus allseitig kantenverknüpften  $ORb_8$ -Würfeln aufgebauten Struktur von  $Rb_2O$  vergleichbar (Antifluoritstruktur<sup>[35]</sup>). Die in Abbildung 13c gezeigten  $(C_2)Rb_8$ -Schichten sind parallel zueinander angeordnet und über die in Abbildung 13d illustrierten, aus zweifach kantenverknüpften, quadratisch-planaren  $(C_2)Rb_4$ -Einheiten aufgebauten, 1-dimensionalen Stränge miteinander zu einem 3-dimensionalen Netzwerk verbunden. Wie Abbildung 13b zeigt, sind in den hierdurch entstehenden „Kanälen“  $NH_3$ -Moleküle lokalisiert, welche mit den Rb- und C-Atomen über koordinative Bindungen bzw. Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung treten und somit wesentlich zur Stabilisierung der Kristallstruktur von  $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$  beitragen.



**Abbildung 13:** Darstellung der einzelnen Strukturmotive in  $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$  und deren Wechselwirkungen zur Ausbildung der Kristallstruktur.

**a)** Schichten aus sechsfach kantenverknüpften  $(C_2)Rb_8$ -Einheiten (siehe c), die über zweifache Eckenverknüpfung mit Strängen aus quadratisch-planaren  $(C_2)Rb_4$ -Einheiten (siehe d) zu einem 3-dimensionalen Netzwerk aufgebaut sind. Die entstehenden „Röhren“ sind mit Solvatmolekülen ausgefüllt. Blickrichtung entlang der kristallographischen  $b$ -Achse.

**b)** Identische Darstellung zu a, jedoch mit eingezeichneten Rb–N und C···H-Wechselwirkungen, sowie der Wasserstoffatome.

**c)** Quadratisch-prismatische  $(C_2)Rb_8$ -Einheiten, die über sechsfache Kantenverknüpfung Schichten ausbilden. Darstellung ohne die umgebenden  $NH_3$ -Moleküle.

**d)** Stränge aus kantenverknüpften, quadratisch-planaren  $(C_2)Rb_4$ -Einheiten. Zwischen diesen zu beobachtende  $NH_3$ -Moleküle bilden Wasserstoffbrücken mit den  $C_2^{2-}$ -Ionen sowie koordinative Wechselwirkungen mit den Rb-Kationen aus.

Sämtliche Atome sind mit Schwingungsellipsoiden dargestellt (ausgenommen stark minimierte Rb-Atome in Darstellungen c und d).

### 2.3.3 $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

#### 2.3.3.1 Durchführung

0.12 g  $\text{Cs}_2\text{C}_2$  (0.41 mmol) wurden in ein *Schlenk*-Gefäß eingewogen und anschließend ca. 20 ml flüssiges Ammoniak einkondensiert. Nach ca. zwei Monaten konnten an der Wand des *Schlenk*-Gefäßes viele farblose, kristallin wirkende „Festkörper“ beobachtet werden.

#### 2.3.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Bei näherer Untersuchung ließen sich farblose Kristallite auffinden, welche stark verwachsen waren. Einige größere, möglicherweise einkristalline, farblose Stücke wurden vorsichtig zerteilt. Die im Öl farblosen Bruchstücke erschienen trotz strikter Einhaltung der Kühlkette auf dem Goniometerkopf wiederholte Male weiß und zeigten keinerlei Reflexe im Röntgenbeugungsexperiment. Offensichtlich sind diese äußerst thermolabil (möglicherweise zudem auch sehr luftempfindlich) und gingen selbst im Öl binnen weniger Minuten kaputt. Schließlich wurde ein farblos-transparentes, quaderförmiges Bruchstück isoliert, dessen Reflexe im Orientierungsexperiment weitestgehend zufriedenstellend indizierbar waren.

Zunächst wurde triklin integriert und bei der anschließenden Strukturlösung versucht, die richtige Raumgruppe zu bestimmen. Obwohl der  $R_{\text{int}}$  für die Laueklasse  $-1$  bei passablen 0.042 liegt, schlägt PLATON<sup>[40]</sup> bei Wahl der triklinen Raumgruppe einen Symmetrieanstieg zur Raumgruppe  $C2/m$  vor. Daher wurde in den beiden möglichen Raumgruppen  $P-1$  und  $C2/m$  absorptionskorrigiert, gelöst und verfeinert (Tabelle 8). Für beide Modelle wurde dabei zudem eine Zwillingsrechnung angestellt.

Selbst nach diesen langwierigen Rechnungen ließ sich nicht endgültig entscheiden, welche der beiden Raumgruppen die „Richtige“ ist. Zumal sich die beiden Strukturmodelle hinsichtlich Atomlagen und -abstände so gut wie nicht unterscheiden, lediglich die anisotropen Auslenkungsparameter einiger Stickstoffatome sind in der monoklinen Lösung sehr schwer bis nicht zu beschreiben. Eventuell spielen die sehr schweren Cs-Atome im Vergleich zu den übrigen Leichtatomen die höhere (womöglich „falsche“) Symmetrie vor. Die folgende Strukturbeschreibung ist daher an die triklinen Rechnung des Datensatzes angelehnt. Jedoch könnten die erstellten Bilder beinahe ebenso gut auf der monoklinen Lösung und Verfeinerung beruhen.

Der Datensatz wurde in der Raumgruppe  $P-1$  integriert und absorptionskorrigiert. Die Werte verfeinerten zu einem  $wR_2$ -Wert von 0.0729 und einem  $R_1$  von 0.0299. Nach Überprüfung mit PLATON (TwinRotMat) ergab sich zudem eine Verzwillingung, die durch Anwendung der Matrix  $\begin{pmatrix} -1.0 & 0.0 & 0.0 \\ 0.0 & 0.0 & 0.80 \\ 0.59 & 0.41 & 0.80 \end{pmatrix}$  als zweite Domäne zu 10.0 % berücksichtigt werden konnte. Sämtliche Schweratome konnten anisotrop verfeinert werden. Die H-Atome der vier kristallographisch unabhängigen N-Atome wurden der Fourierkarte entnommen – wobei für N(3) und N(4) nur jeweils zwei H-Atome gefunden werden konnten – und isotrop verfeinert. Unter Anwendung von vier Restraints (DFIX und DANG), sowie durch Festlegung der Auslenkungsparameter auf das 1.5-fache des daran bindenden Stickstoffatoms mussten die Wasserstoffatome H(3A), H(3B), H(4A) und H(4B) festgehalten werden. Das Maximum der Restelektronendichte von  $1.764 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  liegt  $0.82 \text{ \AA}$  von Cs(1) entfernt.

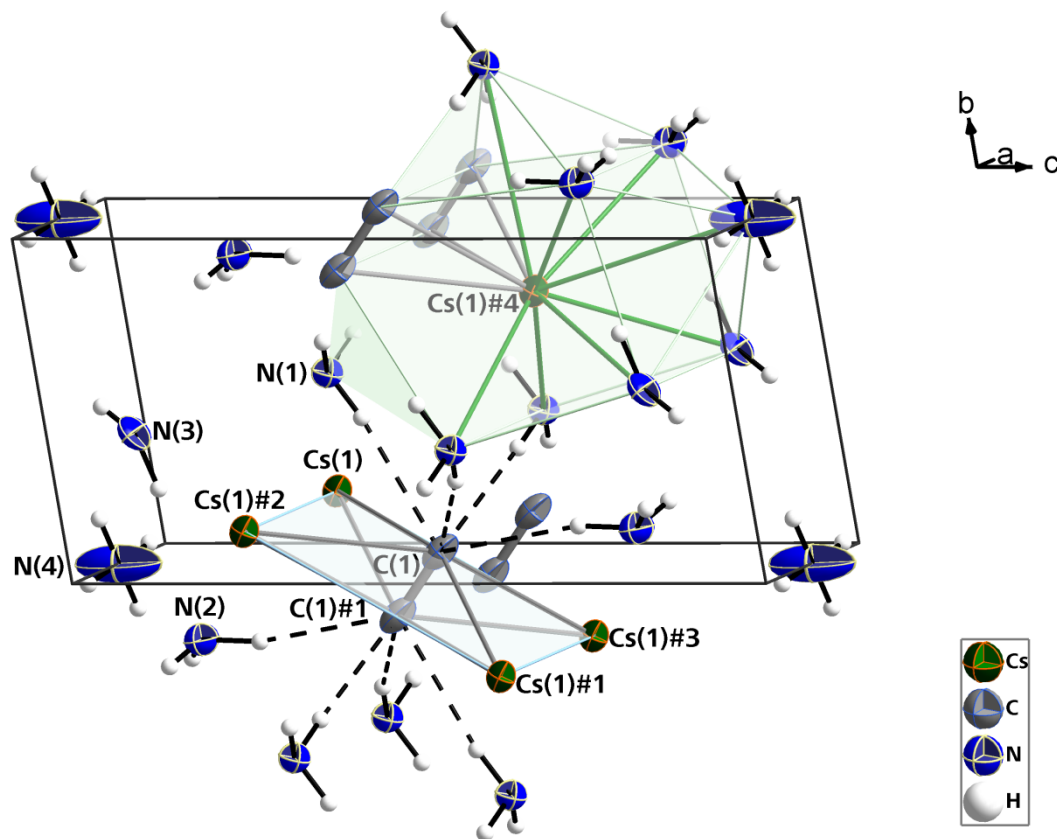
---

**Tabelle 8:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$  in der triklinen Raumgruppe  $P-1$  (mittlere Spalte) sowie in der monoklinen Raumgruppe  $C2/m$  (rechte Spalte).

	Trikline Lösung	Monokline Lösung
Summenformel	$\text{H}_{21}\text{Cs}_2\text{C}_2\text{N}_7$	$\text{H}_{21}\text{Cs}_2\text{C}_2\text{N}_7$
Formelmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	409.05	409.05
Kristallfarbe, Kristallform	farbloses Plättchen	farbloses Plättchen
Kristallsystem	Triklin	Monoklin
Raumgruppe	$P-1$ (Nr. 2)	$C2/m$ (Nr. 12)
$Z$	1	2
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	5.610	5.62
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	2.096	2.19
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	5.068(1)	11.396(3)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	6.227(1)	5.0728(8)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	11.208(2)	11.184(2)
$\alpha$ [ $^\circ$ ]	90.01(3)	90
$\beta$ [ $^\circ$ ]	90.12(3)	90.052(18)
$\gamma$ [ $^\circ$ ]	113.97(3)	90
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	323.2(1)	646.5(2)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0.71073	0.71073
Detektorabstand [mm]	58.0	58.0
$\varphi$ -Inkrement [ $^\circ$ ]	0.9	0.9
$T$ [K]	123(2)	123(2)
$F(000)$	192	384
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.3761, 0.4946	0.3674, 0.4511
gemessene Reflexe	1442	819
unabhängige Reflexe	1442	819
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1349	743
$R_{\text{int}}$	0.0242	0.0414
$\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ] / Completeness	3.58 – 27.99 / 92.3	3.58 – 28.07 / 93.8
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0299, 0.0729	0.0340, 0.0989
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0278, 0.0723	0.0299, 0.0764
GooF	1.182	1.267
Parameter / Restraints	89 / 4	56 / 6
Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	1.764 / –0.709	1.965 / –0.856

### 2.3.3.3 Strukturbeschreibung

Die Verbindung  $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$  kristallisiert in der triklinen Raumgruppe  $P\bar{1}$  und besteht aus einer asymmetrischen Einheit mit einem Cs-Atom, einem C-Atom sowie vier  $\text{NH}_3$ -Molekülen, die pro Elementarzelle mittels des Inversionszentrums einen zweiten Satz dieser Atome generieren. Für die Solvatmoleküle  $\text{N}(3)\text{H}_3$  sowie  $\text{N}(4)\text{H}_3$  konnten nur zwei H-Atome gefunden werden. N(4) liegt auf der speziellen Lage  $1d$  und weist auf dem sich darauf befindlichen Inversionszentrum eine Orientierungsfehlordnung auf, wodurch zwei alternative Orientierungen der beiden Wasserstoffatome erzeugt werden (Abbildung 14). Auch die vergleichsweise großen, anisotropen Auslenkungsparameter dieser Atomposition lassen sich auf jene Wyckoff-Lage höherer Symmetrie zurückführen.



**Abbildung 14:** Elementarzelle von  $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ . Die koordinativen Umgebungen um eine C–C-Hantel (hellblau) sowie um ein Cs-Atom (hellgrün) sind schattiert. Wechselwirkungen zwischen sonstigen Atomen werden nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: siehe Tabelle 9.

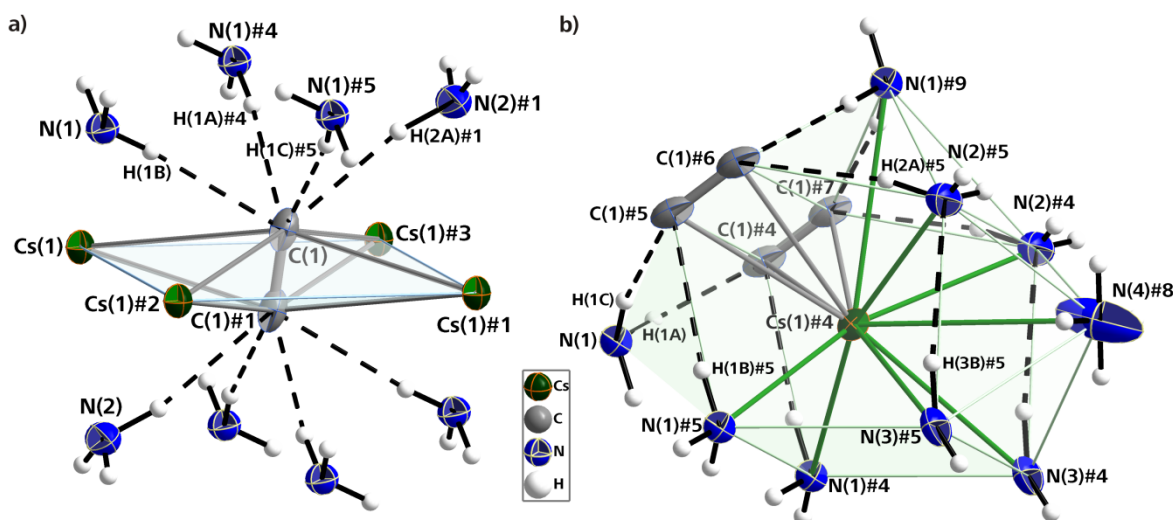
**Tabelle 9:** Ausgewählte Abstände in  $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ .

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, -y, 1-z$ ; #2  $-1+x, y, z$ ; #3  $1-x, -y, 1-z$ ; #4  $1-x, 1-y, 1-z$ ; #5  $-x, 1-y, 1-z$ ; #6  $x, 1+y, z$ ; #7  $1+x, 1+y, z$ ; #8  $x, 1+y, 1+z$ ; #9  $1-x, 2-y, 1-z$ .

Anion- en-KO	C(1)–C(1)#1	1.224(11) Å	C(1)–Cs(1)	3.548(5) Å	C(1)–Cs(1)#1	3.446(5) Å
	C(1)–Cs(1)#2	3.538(5) Å	C(1)–Cs(1)#3	3.440(5) Å		
Kationen-KO	Cs(1)#4–C(1)#4	3.548(5) Å	Cs(1)#4–C(1)#5	3.538(5) Å	Cs(1)#4–C(1)#6	3.440(5) Å
	Cs(1)#4–C(1)#7	3.446(5) Å	Cs(1)#4–N(1)#4	3.395(4) Å	Cs(1)#4–N(1)#5	3.402(4) Å
	Cs(1)#4–N(1)#9	3.593(4) Å	Cs(1)#4–N(2)#4	3.565(7) Å	Cs(1)#4–N(2)#5	3.564(7) Å
	Cs(1)#4–N(3)#4	3.748(6) Å	Cs(1)#4–N(3)#5	3.751(6) Å	Cs(1)#4–N(4)#8	3.7471(10) Å

Wie in  $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  stellt auch in der Titelverbindung ein Ethinidanion  $\text{C}_2^{2-}$  die anionische Komponente dar. Der C–C-Abstand innerhalb dieser beträgt 1.224(11) Å und ist im Vergleich zu den beiden zuvor beschriebenen Acetylidammoniakaten geringfügig verkürzt. Die Schwingungsellipsoide der Kohlenstoffatome sind in Richtung der Bindungsachse elongiert, was auf eine mögliche Librationsschwingung schließen lassen kann, die wiederum für eine etwas geringere beobachtbare Bindungslänge verantwortlich zeichnen könnte.

Die Betrachtung der koordinativen Umgebung der Kohlenstoffhantel zeigt eine quadratisch-planare Geometrie, aufgespannt durch Cs-Kationen. Die entsprechenden C–Cs-Abstände reichen von 3.440(5) bis 3.548(5) Å (Tabelle 9), womit sie durchaus passend zu den analogen, bei Pulvermessungen unter Raumtemperatur erhaltenen Abständen von 3.21(3) bis 3.65(2) Å in  $\text{Cs}_2\text{C}_2$ <sup>[63]</sup> sind. Wie in Abbildung 15a verdeutlicht, weitet sich die Koordinationssphäre des Ethinidions unter Einbezug der über N–H···C-Wasserstoffbrücken in Wechselwirkung stehenden Ammoniakmoleküle auf KOZ = 4+8 auf. So entsteht ein elongiertes, quadratisches Prisma mit  $\text{NH}_3$ -Molekülen an den Ecken, welches über die vier langen Seiten mit  $\text{Cs}^+$ -Kationen überkappt ist und eine Kohlenstoffhantel im Zentrum beinhaltet. Die hierbei wirkenden Wasserstoffbrücken sind als mittelstark einzuordnen. Über die entsprechenden Abstände informiert Tabelle 10.



**Abbildung 15:** Koordinative Umgebungen der Ethinidhantel  $\text{C}_2^{2-}$  und des Cs(1)-Kations in  $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$

**a)** Die quadratisch-planare Cs-Umgebung der Kohlenstoffhantel wird unter Einbezug von Wasserstoffbrücken zu Ammoniakmolekülen um acht Wechselwirkungen erweitert.

**b)** Die koordinative Umgebung des Cs(1)-Kations mit KOZ = 12 weist zahlreiche Wechselwirkungen innerhalb der „Liganden“ auf. Das N(1)-Atom erscheint zwar der Vollständigkeit halber im hellgrünen Koordinationspolyeder, jedoch ohne grüne „Verbindungen“ zu den Nachbarliganden. Cs–C-Abstände siehe Tabelle 9.

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome sowie Kennwerte eingezeichneter H-Brücken: siehe Tabelle 10.

**Tabelle 10:** Wasserstoffbrücken in  $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ .

Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $-x, -y, 1-z$ ; #2  $-1+x, y, z$ ; #4  $1-x, 1-y, 1-z$ ; #5  $-x, 1-y, 1-z$ ; #6  $x, 1+y, z$ ; #7  $1+x, 1+y, z$ ; #8  $x, 1+y, 1+z$ .

	D–H···A	d(H···A) [Å]	d(D···A) [Å]	(DHA) [°]
Wasserstoffbrücken	N(1)–H(1B)–C(1)	2.42(8)	3.286(6)	172(7)
	N(1)#2–H(1A)#2–C(1)	2.39(6)	3.318(7)	173(5)
	N(1)#3–H(1C)#3–C(1)	2.41(7)	3.324(7)	169(6)
	N(2)#4–H(2A)#4–C(1)	2.27(8)	3.207(7)	168(6)
	N(3)#5–H(3B)#5–N(2)#5	2.42(4)	3.357(6)	171(2)

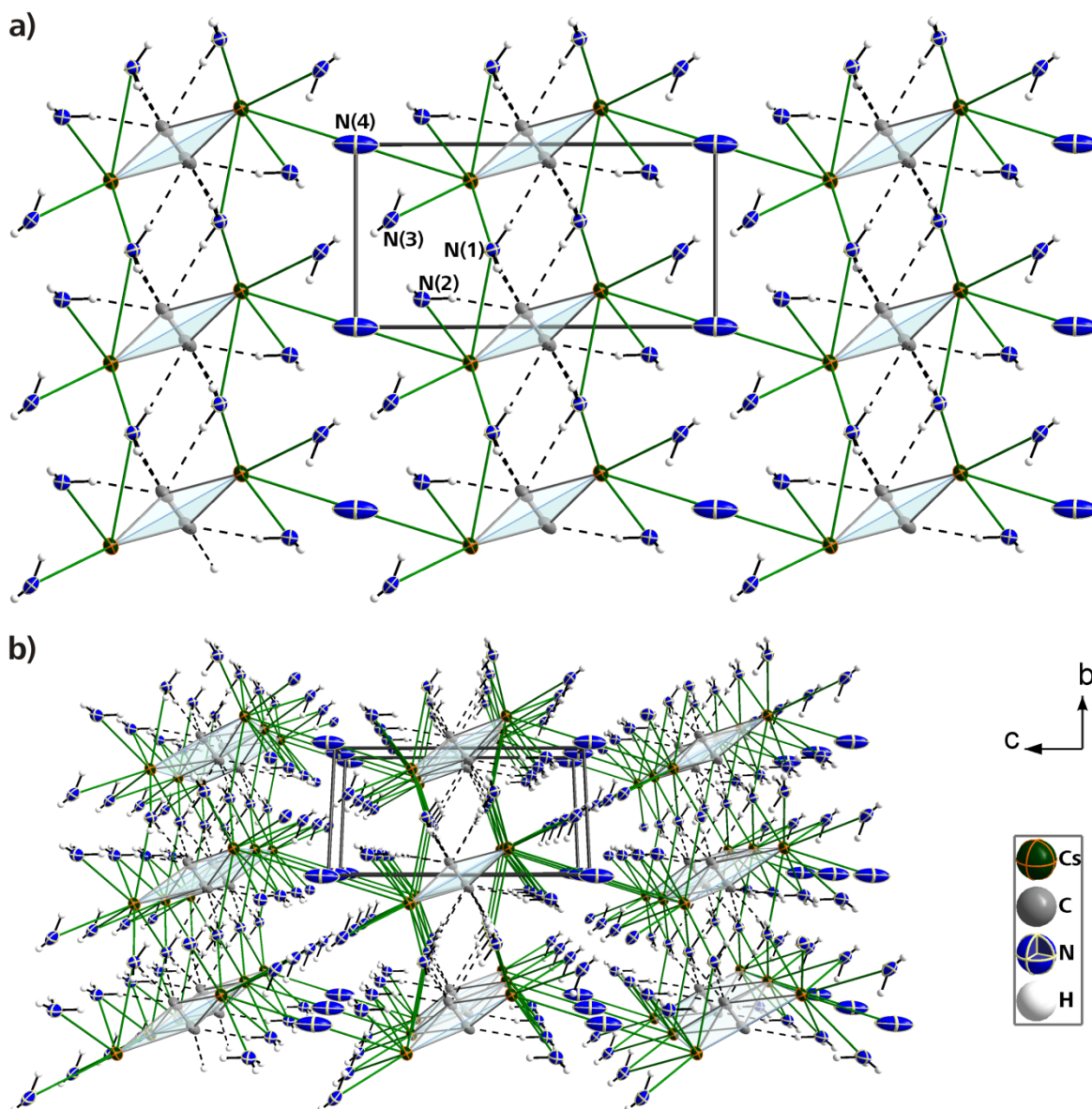
Die in Abbildung 14 und Abbildung 15b dargestellte Cs-Koordination erscheint auf den ersten Blick sehr unübersichtlich. Zwei side-on koordinierende Acetylidionen sowie acht Ammoniakmoleküle sind daran beteiligt. N(1) in Abbildung 15b liegt zwar in der Reichweite einer koordinativen Umgebung, jedoch kommt dieses unter Anbetracht der Ausrichtung seiner H-Atome nicht als Elektronendonator in Betracht. Ähnliches gilt für N(4), dessen freies Elektronenpaar aufgrund des Fehlens eines H-Atoms sowie der Ausrichtung inmitten zweier Cs-Atome mit dem identischen Abstand von 3.7471(10) Å nur schwerlich auszumachen ist. Zieht man letzteres dennoch in die Koordinationssphäre des Cäsiumkations mit ein, erhält man eine  $(\eta^2\text{-C}_2^{2-})_2(\text{NH}_3)_8$ -Umgebung, die am ehesten als zweifach  $\text{NH}_3$ -überkapptes, quadratisches Prisma mit sechs  $\text{NH}_3$ - und zwei Ethinid-Molekülen auf den Ecken zu beschreiben ist (Abstände siehe Tabelle 9). Die Koordinationszahl beträgt entsprechend KOZ = 12 bzw. 10, je nach Berücksichtigung der Haptizität der beiden Kohlenstoffanteln. Zwischen den einzelnen „Ligandaten“ herrschen zahlreiche Wechselwirkungen in Form von  $\text{N-H}\cdots\text{C}$  sowie  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken.

Abbildung 16 zeigt die Packung der Atome und Moleküle im Kristall von  $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ . Die quadratisch-planaren  $(\text{C}_2)\text{Cs}_4$ -Einheiten bilden durch zweifache Kantenverknüpfung über die Cs-Kationen 1-dimensionale Stränge aus, die parallel zur kristallographischen *a*-Achse verlaufen. Diese Stränge erscheinen voneinander isoliert, sofern Wasserstoffbrücken nicht mit einbezogen werden. Unter Berücksichtigung der Wasserstoffbrücken der  $\text{C}_2^{2-}$ -Ionen mit den  $\text{N}(1)\text{H}_3$ -Molekülen entstehen Schichten parallel zur *[ab]*-Ebene. Diese liegen wiederum durch den reichhaltigen (Kristall-) Ammoniak  $\text{N}(2)\text{H}_3$ ,  $\text{N}(3)\text{H}_3$  und  $\text{N}(4)\text{H}_3$  separiert voneinander vor. Dass N(4) – wie in Abbildung 16 angedeutet – eine koordinative Wechselwirkung mit zwei exakt gegenüberliegenden Cs-Kationen eingeht, erscheint unwahrscheinlich. Plausibler ist die Möglichkeit einer (nicht aufgelösten) Fehlordnung.

Im Vergleich zu  $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  stellt  $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$  eine deutlich ammoniakreichere Verbindung dar. Die sich daraus ergebenden Unterschiede, weitere Vergleichsaspekte diese drei neuen Verbindungen betreffend, sowie eine Einordnung in die aus Literatur bekannten Acetylidverbindungen soll in 2.3.4 erfolgen.

---





**Abbildung 16:** Ausschnitt aus  $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$  mit Projektion entlang der kristallographischen [100]-Richtung.

**a)** Die quadratisch-planaren  $(\text{C}_2)\text{Cs}_4$ -Einheiten bilden durch zweifache Kantenverknüpfung 1-dimensionale Stränge aus. Unter Einbezug von Wasserstoffbrücken werden diese zu Schichten verknüpft, welche wiederum durch Kristallammoniak voneinander separiert vorliegen (mögliche, durch N(4) vermittelte, koordinative Wechselwirkungen außer Acht gelassen).

**b)** Zu a) identische Abbildung, dabei aber in einer Projektion mit zentralem Fluchtpunkt. Sämtliche Abbildungen ohne H-Atome des N(4)-Atoms und ohne  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{N}$ -Wasserstoffbrücken, jedoch mit eingezeichneten  $\text{N}-\text{H} \cdots \text{C}$ -Wasserstoffbrücken. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 2.3.4 Diskussion

Mit der Darstellung der drei Acetylidammoniakate  $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ ,  $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$  und  $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$  gelang es erstmals, Solvate von binären Ethiniden zu erhalten. Darüber hinaus stellen diese die einzigen bisher bekannten Untersuchungen an Einkristallen von Alkalimetallacetylidien dar. Doch der wohl bedeutsamste Aspekt, der sich aus diesen Untersuchungen schlussfolgern lässt, besteht in den eindeutigen Hinweisen auf die Löslichkeit der binären Ethinidfestkörper  $A'_2C_2$  (mit  $A' = K-Cs$ )<sup>[62,63]</sup> in flüssigem Ammoniak. Eine Gesamtdiskussion, diesen Aspekt der Solvatation von Acetylidien sowie das Verhalten dieser in Lösung betreffend, soll in III. 2.6 geschehen.

Ein Vergleich der drei Solvatstrukturen rückt zunächst einige Gemeinsamkeiten ins Blickfeld. So verbrücken die jeweiligen Alkalimetalle in allen drei Verbindungen die Acetylidionen mit den Ammoniakmolekülen, wobei die beiden letztgenannten Teilchensorten wiederum über  $N-H \cdots C$ -Wasserstoffbrücken miteinander wechselwirken. Ferner stellt das sowohl in  $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$  als auch in  $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$  ausgebildete Motiv der planaren, kantenverknüpften  $(C_2)A'_4$ -Stränge ein gemeinsames Element dar. Jedoch weisen die drei Titelverbindungen keinerlei Isostrukturalität auf. Vielmehr kristallisieren sie in drei verschiedenen räumlichen Strukturen. Während die sehr ammoniakreiche Cs-Verbindung aus den erwähnten 1-dimensionalen Strängen aus zweifach kantenverknüpften, quadratisch-planaren  $(C_2)Cs_4$ -Einheiten mit separierenden Solvensmolekülen aufgebaut ist (Abschn. III. 2.3.3), bildet  $K_2C_2 \cdot 2NH_3$  2-dimensionale Schichten aus sechsfach kantenverknüpften  $(C_2)K_6$ -Oktaedern mit Ammoniakmolekülen zwischen diesen Baueinheiten. Die Kristallstruktur von  $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$  kann hingegen als 3-dimensionales Netzwerk aus kantenverknüpften  $(C_2)Rb_8$ -Würfeln und Strängen aus quadratisch-planaren  $(C_2)Rb_4$ -Einheiten beschrieben werden, wobei die derart gebildeten Kanäle mit Ammoniak gefüllt sind. Diese weite strukturelle Variabilität innerhalb der Alkalimetallacetylidammoniakate lässt sich durch den unterschiedlichen Ammoniakgehalt sowie durch die jeweilige Rolle der Ammoniakmoleküle als Kationen-koordinierender Dipol einerseits sowie als Wasserstoffbrückendonator andererseits interpretieren.

Desgleichen erweisen sich die beobachteten C–C-Bindungslängen der Titelverbindungen als Unterscheidungskriterium (Tabelle 11). Die vom Cs- hin zum K-Solvat tendenziell länger werdende Bindung innerhalb der  $C_2^{2-}$ -Hanteln kann durch die zunehmende Härte der Alkalimetalle mit abnehmender Größe erklärt werden. Die dadurch erreichte, größere Wechselwirkung mit dem harten Acetylidion bewirkt einen Abzug von Elektronendichte, was in einer längeren berechneten C–C-Bindung resultiert. Ebenso könnte auch eine nicht zu vernachlässigende Librationsschwingung entlang der C–C-Achse zumindest im Falle von  $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$  zu einem zu niedrig vorgetäuschten C–C-Abstand führen. Darüber hinaus zeichnen wohl auch in gewissem Maße die Wasserstoffbrücken für die Länge des C–C-Dreifachbindungsabstandes verantwortlich. Zumindest bieten sie eine Erklärung für die tendenzielle Ethinid-Bindungsausweitung im Vergleich zu den Festkörperverbindungen (Tabelle 11), indem die Wasserstoffbrücken Elektronendichte aus den Kohlenstoffhanteln abziehen.

---



**Tabelle 11:** Vergleich von Alkalimetallacetylidfestkörpern  $A'_2C_2$  ( $A' = K-Cs$ ) mit den daraus synthetisierten Ammoniakaten; mitsamt zweier ausgewählter Verbindungen, die ein homoatomares, zweiatomiges Dianion der zweiten Periode enthalten.

X = Element der zweiten Periode (C, N oder O) der entsprechenden Verbindung. Fett = Verbindungen die der vorliegenden Arbeit entstammen. \* = Daten basieren auf Pulvermessungen.

Verbindung	intermolekularer Abstand im $[X-X]^{2-}$ -Anion	Abstand X-Anion – nächste Atome	Strukturmotiv
<b><math>K_2C_2 \cdot 2NH_3</math></b>	1.242(3) Å	2.9939(17) – 3.3385(18) Å	verzernte Variante der Schichten der $CdI_2$ -Struktur; 2-dim. Schichten aus kantenverknüpften $(C_2)K_6$ -Oktaedern separiert durch Solvensmoleküle
$K_2C_2^{[62]}$ * (tetragonale Modifikation)	1.19(1) Å	3.009(5) – 3.146(3) Å	verzernte Variante der Anitfluorit-Struktur; 3-dim. Festkörperstruktur
<b><math>Rb_2C_2 \cdot 2NH_3</math></b>	1.238(12) Å, 1.238(11) Å,	3.248(3) – 3.460(4) Å	3-dim. Netzwerk aus Schichten aus kantenverknüpften $(C_2)Rb_8$ -Würfeln, die über die Ecken mit Strängen aus kantenverknüpften $(C_2)Rb_4$ -Einheiten verbunden sind; in den entstehenden Kanälen finden sich Solvensmoleküle
$Rb_2C_2^{[63]}$ * (orthorhombische Modifikation)	1.224(7) Å	3.107(4) – 3.447(6) Å	verwandt mit $PbCl_2$ -Typ; 3-dim. Festkörperstruktur
<b><math>Cs_2C_2 \cdot 7NH_3</math></b>	1.224(11) Å	3.440(5) – 3.548(5) Å	1-dim. Stränge aus kantenverknüpften, planaren $(C_2)Cs_4$ -Einheiten separiert durch Solvensmoleküle
$Cs_2C_2^{[63]}$ * (orthorhombische Modifikation)	1.15(2) Å	3.21(3) – 3.65(2) Å	verwandt mit $PbCl_2$ -Typ; 3-dim. Festkörperstruktur
$Li_2N_2^{[81]}$ *	1.301(3) Å	2.0559(22) – 2.1807(43) Å	neuer „ $Li_2N_2$ “-Strukturtyp; 3-dim. Festkörperstruktur
$O_2^{2-}$ in $Rb_2O_2 \cdot RbHCO_2 \cdot 3NH_3^{[82]}$	1.535(4) Å	2.6 – 2.9 Å	komplizierte Solvatstruktur aus drei ionischen Spezies und $NH_3$ -Molekülen

Die drei Ethinidsolvate weisen – abgesehen von den gut übereinstimmenden Kohlenstoff–Alkalimetall-Abständen sowie ähnlichen C–C-Abständen – kaum Ähnlichkeiten mit ihren ursprünglichen Festkörperverbindungen auf (vgl. Tabelle 11). So finden sich keine vergleichbaren Struktur motive mit den analogen  $M'_2C_2$ -Acetyliden<sup>[62,63]</sup> ( $M' = K-Cs$ ); sogar die koordinativen Umgebungen der Kohlenstoffatome sind verschieden. Dies stärkt die Annahme, dass ein partieller Lösungsvorgang Teile der Festkörperstruktur zerstört und die gelösten Ionen mitsamt den Ammoniakmolekülen eine neuartige Kristallstruktur ausbilden. Ein denkbarer „Einbau“ der Solvatmoleküle in eine bestehende Festkörperstruktur findet hingegen nicht statt.

Im Vergleich mit in Tabelle 11 aufgeführten benachbarten Dianionen der zweiten Periode, dem Diaziddianion  $N_2^{2-}$ <sup>[81]</sup> sowie dem Peroxid dianion  $O_2^{2-}$ <sup>[82]</sup> ist der Bindungsabstand im Acetylidanion  $C_2^{2-}$  kürzer.

Denkbare Anschlussarbeiten an die erfolgreichen Darstellungen der beschriebenen Ammoniakate der binären Alkalimetallacetylide bieten folgende Aspekte:

- Versuche, auch Dilithium- und Dinatriumacetylidsolvate auszukristallisieren (siehe hierzu auch Abschnitte III. 2.4.1 und III. 2.5.2)
  - verstärkter Einsatz von Chelatreakagenzien: Untersuchung deren Einflusses auf Kristallisationsprodukte (siehe auch Abschnitt III. 2.3.3)
  - Versuche, auch Erdalkalimetallacetylidsolvate auszukristallisieren
  - Darstellung von gemischt-kationigen Acetylidsolvaten, entweder durch kombinierten Einsatz der jeweiligen Ethinidfestkörper (z.B.  $\text{Na}_2\text{C}_2$  und  $\text{Rb}_2\text{C}_2$ ) oder durch Zugabe eines entsprechenden Salzes des weniger löslichen Alkalimetallacetylides (z.B.  $\text{NaCl}$  und  $\text{Rb}_2\text{C}_2$ )
  - $^{13}\text{C}$ -NMR-Untersuchungen der Acetylidlösungen (siehe auch Abschnitt III. 2.6)
-

## 2.4 Hydrogenacetylid-Ammoniakate

### 2.4.1 $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$

#### 2.4.1.1 Durchführung

In ein zuvor unter Vakuum ausgeheiztes *Schlenk*-Reaktionsgefäß wurden 0.250 g  $\text{Li}_2\text{C}_2$  (6.60 mmol) eingewogen und daraufhin mit ca. 20 ml flüssigem Ammoniak „überschichtet“. Die resultierende Suspension aus farbloser Flüssigkeit und schwarzem Bodensatz wurde für mehrere Wochen bei  $-40^\circ\text{C}$  gelagert. Das schwarze Eduktpulver zeigte sich allem Anschein nach unlöslich, da auch über mehrere Monate hinweg keinerlei Kristallite beobachtbar waren. Circa fünf Monate nach einem Temperaturwechsel auf  $-75^\circ\text{C}$  ließen sich schließlich unter dem binokularen Auflichtmikroskop Spuren von Kristalliten erkennen, die jedoch auch mit winzigen Ammoniaktröpfchen hätten verwechselt werden können.

#### 2.4.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Beim ersten Versuch, Einkristalle im Ansatz zu finden, wurden trotz langer Suche keinerlei Spuren von Kristallen, sondern lediglich schwarzes Eduktpulver im Ansatz ausgemacht. Bei einem zweiten Suchgang circa einen Monat später konnte ein einziges dünnes, kleines, farbloses Plättchen isoliert werden. Nach dem zügigen Überführen dieses Plättchens auf den Goniometerkopf erschien dieses farblos bis weiß, was auf eine beginnende (oberflächliche) Zersetzung infolge starker Temperaturempfindlichkeit hindeuten könnte. Das bei Orientierungsmessungen erhaltene Beugungsbild war jedoch weitestgehend annehmbar, woraufhin der im Öltröpfchen schwer auffindbare Kristall einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen wurde.

Die Qualität des erhaltenen Datensatzes ist – insbesondere im Vergleich zu denen vorangegangener Acetylide – durchwachsen. So war eine Strukturlösung zwar problemlos möglich, auch die meisten kristallographischen Gütefaktoren erscheinen passabel, jedoch lassen der hohe  $R_{\text{int}}$ , sowie die Tatsache, dass mit zunehmender Plattenanzahl eine rapide Verschlechterung des integrierten Datensatzes auftritt, Probleme in der Messung vermuten. Als Erklärung für die unterdurchschnittliche Datenqualität der Einkristalluntersuchungen an  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  lassen sich daher folgende Gründe anführen:

- Wie bereits bei 2.3.1.1 erläutert, handelte es sich um einen äußerst thermolabilen Kristall, der beim Transfer auf den Goniometerkopf bereits erste Anzeichen einer langsamen Degradation aufwies. Diese ist allem Anschein nach im Laufe der Messung fortgeschritten. Dafür spricht, dass eine Integration über die letzten 200 Platten (von insgesamt 450 gemessenen) schlechtere Beugungsbilder liefert und zu keiner Strukturlösung führt.
- Gewissen Anzeichen nach verzeichnete das IPDS I Probleme hinsichtlich des exakten Anfahrens der jeweiligen  $\varphi$ -Position, was zu summativ immer größer werdenden Abweichungen von der korrekten  $\varphi$ -Position im Laufe der Messung geführt hätte.
- Während der Messung trat zweimal der „Read-Out-Head“-Fehler auf und dreimal musste ein Ausfall der Röntgenröhre beklagt werden.

Ein weiterer Kristall konnte bisher nicht gefunden werden.

Die Zellbestimmung lieferte eine tetragonal primitive Zelle. Anhand der systematischen Auslöschungen konnte die Raumgruppe  $P4/n$  bestimmt werden. Nach Integration über einen Teil

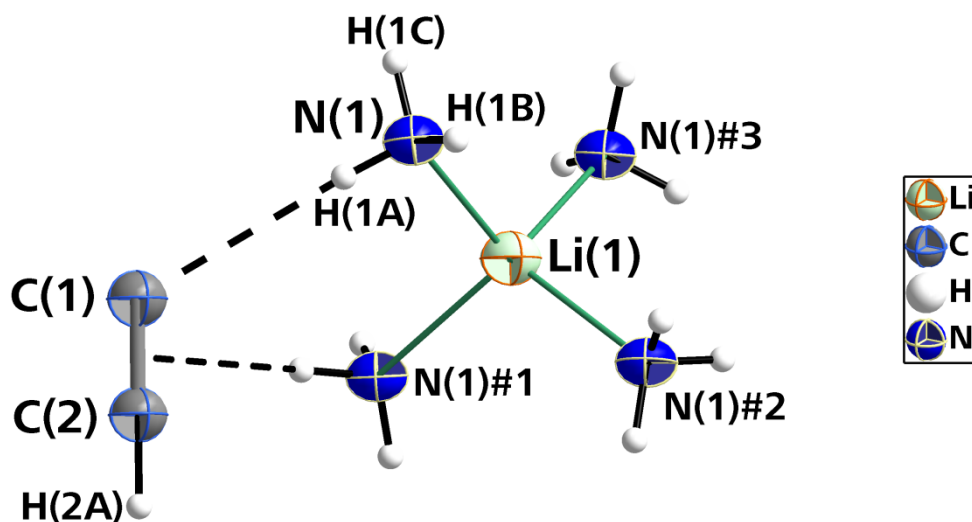
der gemessenen Platten wurde eine Absorptionskorrektur versucht. Diese wurde jedoch mit dem Verweis auf eine zu geringe Kristallgröße automatisch abgebrochen. Aufgrund der Tatsache, dass das elektronenreichste in der Verbindung vorliegende Atom Stickstoff ist, wurde entschieden, auf eine Absorptionskorrektur zu verzichten. Mittels direkter Methoden konnten ein Lithiumatom, zwei Kohlenstoffatome sowie ein Stickstoffatom gefunden werden, welche anisotrop verfeinert wurden. Vier Wasserstoffatome konnten problemlos als Maxima der Fourierkarte entnommen und isotrop verfeinert werden, was nochmals zu einer deutlichen Verbesserung der Gütefaktoren führte.

**Tabelle 12:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$ .

Summenformel	$\text{H}_{13}\text{Li}_1\text{C}_2\text{N}_4$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	100.09
Kristallfarbe, Kristallform	Farbloses Plättchen
Kristallsystem	Tetragonal
Raumgruppe	$P4/n$ (Nr. 85)
$Z$	2
$\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	0.063
$\rho_{\text{calc}}$ $[\text{mg}/\text{m}^3]$	0.943
$a$ $[\text{\AA}]$	8.4019(12)
$c$ $[\text{\AA}]$	5.041(1)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	355.85(10)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[\text{mm}]$	70.0
$\varphi$ -Inkrement $[\circ]$	0.8
$T$ $[\text{K}]$	123(2)
$F(000)$	112
gemessene Reflexe	2172
unabhängige Reflexe	330
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	226
$R_{\text{int}}$	0.1888
$\theta$ -Bereich $[\circ]$ / Completeness	3.43 – 25.39 / 99.7
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0773, 0.1446
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0535, 0.1305
GooF	1.059
Parameter / Restraints	32 / 0
Restelektronendichte $[\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	0.16 / –0.15

### 2.4.1.3 Strukturbeschreibung

Ähnlich wie die Acetylidammoniakate  $A^I_2C_2 \cdot nNH_3$  ( $A^I = K-Cs$ ,  $n = 2$  für K, Rb;  $n = 7$  für Cs) wird auch  $[Li(NH_3)_4]C_2H$  aus einem kleinen Satz symmetrisch unabhängiger Atome generiert (Abbildung 17). Die Atome C(1), C(2), H(2A) und Li(1) weisen in der erhaltenen tetragonalen Raumgruppe  $P4/n$  einen Besetzungsfaktor von 0.25 auf und liegen auf den speziellen Lagen  $2c$  (C und H) bzw.  $2b$  (Li). Die Atome N(1) mitsamt den Wasserstoffatomen H(1A), H(1B) und H(1C) sind dagegen auf allgemeinen Lagen (Wyckoffpositionen  $8g$ ) mit einem Besetzungsfaktor von 1 lokalisiert. So ist der Satz kristallographisch unabhängiger Atome viermal, die gewählte Summenformel zweimal pro Elementarzelle aufzufinden.



**Abbildung 17:** Asymmetrische Einheit von  $[Li(NH_3)_4]C_2H$  mitsamt aller auftretenden stärkeren Wechselwirkungen.

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Zugehörige Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome siehe Tabelle 13.

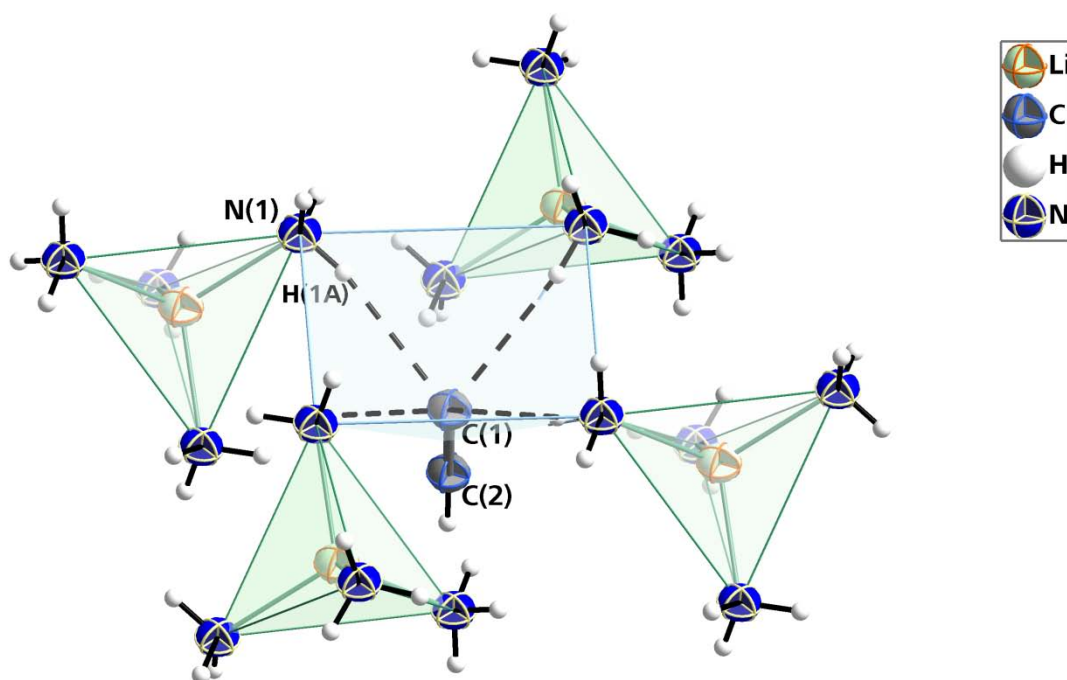
**Tabelle 13:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $[Li(NH_3)_4]C_2H$ .

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $0.5+y, 1-x, 1-z$ ; #2  $1-y, -0.5+x, 1-z$ ; #3  $1.5-x, 0.5-y, z$ .

Abstände	C(1)–C(2)	1.215(5) Å	C(2)–H(2A)	0.96(4) Å	Li(1)–N(1)	2.0839(16) Å
	Li(1)–N(1)#1	2.0839(16) Å	Li(1)–N(1)#2	2.0839(16) Å	Li(1)–N(1)#3	2.0839(16) Å
	C(1)–H(1A)	2.50(3) Å	C(1)–N(1)	3.344(2) Å	N(1)–H(1A)	0.85(3) Å
Winkel	C(1)–C(2)–H(2A)	180°	C(1)–H(1A)–N(1)	168(2)°		
	N(1)–Li(1)–N(1)#1	108.17(5)°	N(1)–Li(1)–N(1)#2	108.17(5)°		
	N(1)–Li(1)–N(1)#3	112.10(9)°	N(1)#1–Li(1)–N(1)#2	112.10(9)°		
	N(1)#1–Li(1)–N(1)#3	108.17(5)°	N(1)#2–Li(1)–N(1)#3	108.17(5)°		

Das Anion der Titelverbindung, das Hydrogenacetylidmonoanion  $C_2H^-$ , besitzt intramolekulare Abstände von C–C = 1.215(5) und C–H = 0.96(4) Å. Der Abstand für die Kohlenstoff–Kohlenstoff-Dreifachbindung reiht sich gut in die im Rahmen dieser Arbeit (Abschnitt III. 2.2.1, 2.2.2, 2.2.3 und 2.3.2) erhaltenen analogen Werte ein, und es kommt erneut zur Beobachtung einer Bindungsaufweitung gegenüber dem „klassischen“ Acetylenabstand von 1.205 Å.<sup>[64]</sup> Der C(1)–C(2)–H(2A)-Winkel beträgt aufgrund der Lage des Anions auf der 4-zähligen Drehachse 180°, wodurch das lineare, dreiatomige Molekül  $C_{\infty v}$ -Symmetrie erhält. Da die Festkörperstruktur von  $LiC_2H$  bisher nicht bekannt ist,<sup>[58]</sup> müssen  $Li_2C_2$ <sup>[61]</sup> (C–C-Abstand = 2.226(2) Å; dreidimensionale  $Rb_2O_2$ -Struktur) sowie vergleichbare Verbindungen mit Hydrogenacetylidanionen mit anderen

Alkalimetallen als Gegenionen herangezogen werden. Die einzigen in diesem Kontext anführbaren, aus Einkristallmessungen stammenden Daten sind jene von  $K_2M(C_2H)_4 \cdot 2NH_3$  ( $M = Zn, Cd$ ),<sup>[60]</sup> welche aufgrund ihrer Koordination an Übergangsmetalle mitsamt daraus resultierender Rückbindungseffekte nur bedingt als Vergleichswerte für  $[Li(NH_3)_4]C_2H$  geeignet sind. Für die Verbindung  $K_2Zn(C_2H)_4 \cdot 2NH_3$  lassen sich C–C-Abstände von 1.203(4) und 1.202(5) Å, C–H-Abstände von 0.89(3) und 0.92(4) Å sowie Winkel C–C–H von 177(2) und 178(2)° auffinden. Die dementsprechenden Werte für  $K_2Cd(C_2H)_4 \cdot 2NH_3$  belaufen sich auf 1.197(5), 1.183(5), 0.90(5) und 0.86(5) Å, sowie auf 177(3) und 177(4)°. Während die Winkel in gutem Einklang mit jenem für die Titelverbindung erhaltenen sind, weichen die Kohlenstoffbindungsängen nicht unerheblich voneinander ab. Es existieren einige weitere Übergangsmetallhydrogenacetylide wie  $A'_2M(C_2H)_4$  ( $A' = Na–Cs$ ,  $M = Zn, Cd$ )<sup>[83]</sup>,  $Ca[Cu(C_2H)_3] \cdot 6NH_3$  und  $Rb_2[Cu(C_2H)_3] \cdot NH_3$ ,<sup>[84]</sup> deren Kristallstrukturen jedoch aus Pulvermessungen stammen, weshalb auf diese nicht näher eingegangen wird. Jedoch seien an dieser Stelle die mit Hilfe von Neutronenbeugung an Pulvern charakterisierten Verbindungen  $NaC_2H$ <sup>[69]</sup> sowie  $CsC_2H$ <sup>[70]</sup> erwähnt, welche C–C-Abstände von 1.22(1) / 1.23(2) Å (293 K / 5 K,  $NaC_2H$ ) und 1.19(1) / 1.26(1) Å (293 K / 20 K,  $CsC_2H$ ) sowie C–H-Abstände von 1.04(3) / 1.06(3) Å (293 K / 5 K,  $NaC_2H$ ) und 1.10(3) / 1.03(2) Å (293 K / 20 K,  $CsC_2H$ ) aufweisen. Der Winkel im Natriumhydrogenacetylid beläuft sich auf 180° (Raumtemperatur), wohingegen der in der Cäsiumverbindung mit 174(1) (293 K) bzw. 172(1) (20 K) auf mögliche gegenseitige Beeinflussung der Anionen schließen lässt, denen die Wasserstoffatome „ausweichen“<sup>[70]</sup>. Im Umkehrschluss bildet das Wasserstoffatom des  $C_2H$ -Ions in der Titelverbindung wohl keine stärkeren, nicht parallel zur  $\epsilon C$ -Achse ausgerichteten elektrostatischen Wechselwirkungen aus. Daraus ergibt sich eine lineare Molekülgeometrie.



**Abbildung 18:** Wasserstoffbrücken in  $[Li(NH_3)_4]C_2H$ : Das formal negativ geladene C-Atom des Hydrogenacetylidions  $C_2H^-$  bildet mit den umgebenden  $NH_3$ -Molekülen ein quadratisch-pyramidales Polyeder aus. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

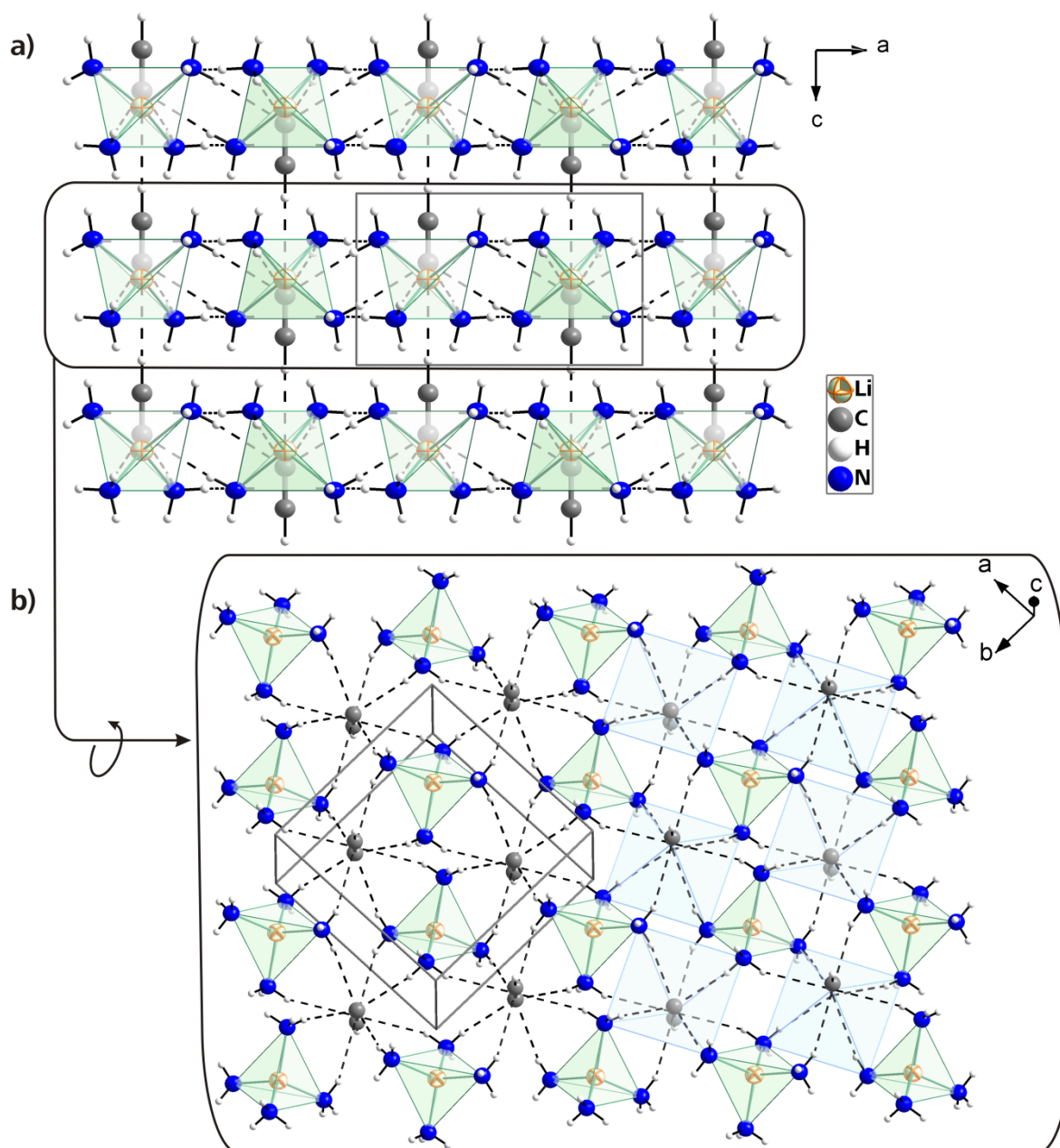
Die einfach negative Ladung des Hydrogenacetylidions, welche formal am C(1)-Atom lokalisiert ist, wird durch die einfach positive Ladung des nahezu tetraedrischen Lithiumtetramminkomplexes  $[Li(NH_3)_4]^+$  kompensiert. Die Li–N-Abstände innerhalb dieser liegen mit 2.0839(16) Å im erwarteten

Bereich dieses komplexen Kations, wie sie beispielsweise auch in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_4 \cdot 4\text{NH}_3$  ( $\text{Li}-\text{N} = 2.06(1)-2.11(1) \text{ \AA}$ )<sup>[ 85 ]</sup> oder  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{As}_4$  ( $\text{Li}-\text{N} = 2.039(2)-2.085(1) \text{ \AA}$ )<sup>[ 86 ]</sup> beobachtet wurden.

Das C-Atom, welches formal die negative Ladung trägt, agiert als elektronenreicher Protonenakzeptor und bildet mit vier  $\text{NH}_3$ -Molekülen von angrenzenden Lithiumtetramminkomplexen je eine Wasserstoffbrücke im Abstand von  $\text{C}(1)-\text{H}(1\text{A}) = 2.50(3) \text{ \AA}$  und einem Winkel  $\text{C}(1)-\text{H}(1\text{A})-\text{N}(1)$  von  $168(2)^\circ$  aus (siehe Abbildung 18 sowie Tabelle 13), was auf moderat starke Wechselwirkungen schließen lässt. Dadurch entsteht eine quadratische Pyramide mit vier  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ -Einheiten an der Basis und einem  $\text{C}_2\text{H}^-$ -Ion an der Spitze.

Abbildung 17 stellt die Wechselwirkungen des  $\text{C}_2\text{H}^-$ -Ions mit den umgebenden  $\text{NH}_3$ -Molekülen eines Lithiumtetramminkomplexes noch ausführlicher dar. Neben der erwähnten mittelstarken  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{C}$ -Wasserstoffbrücke (Abstände und Winkel vgl. Tabelle 13) kann auch eine deutliche Ausrichtung eines Wasserstoffatoms  $\text{H}(1\text{B})\#1$  auf die Mitte der  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Bindung (im Folgenden als  $\pi$  bezeichnet) beobachtet werden. Abstands- und Winkelwerte von  $\text{N}(1)\#1 \cdots \pi = 3.562(2) \text{ \AA}$ ,  $\text{H}(1\text{B})\#1 \cdots \pi = 2.70(3) \text{ \AA}$  und  $\text{N}-\text{H}-\pi = 158(2)^\circ$  lassen eine schwache Wechselwirkung vermuten. Steiner schreibt solchen Interaktionen durchaus „Struktur-bestimmende“ Effekte zu, stellt jedoch zur Diskussion, ob hierfür der Begriff „Wasserstoffbrücke“ gerechtfertigt sei.<sup>[48]</sup> Bei der Suche nach vergleichbaren literaturbekannten Fällen stößt man lediglich auf zwei Beispiele mit  $\text{HO}\cdots[\text{C}\equiv\text{C}]$ -Wasserstoffbrücken.<sup>[48]</sup> Die durchschnittlichen  $\text{H}\cdots\text{A}$ -Abstände belaufen sich dabei auf  $2.51 \text{ \AA}$ , diejenigen für den Donor-Akzeptor-Abstand auf  $3.35 \text{ \AA}$ . In den übrigen Abbildungen dieses Abschnittes wird aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit auf die Darstellung des  $\text{H}\cdots\pi$ -Kontaktes verzichtet.

Da jedes Ammoniakmolekül genau eine Wasserstoffbrücke (sowie eine  $\text{N}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkung) mit einem Hydrogenethinid generiert, wird eine sich mehrdimensional erstreckende Abfolge an Wechselwirkungen zwischen Anion und Kationenkomplex ausgebildet. Die so entstehenden 2-dimensionalen Schichten bestehen aus jeweils quadratischen  $(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{H})$ -Pyramiden (lässt man die  $\text{N}-\text{H}\cdots\pi$ -Wechselwirkung der Dreifachbindung außer Acht), wobei die Spitzen der auf diese Weise aneinandergereihten Pyramiden abwechselnd „nach oben“ oder „nach unten“ zeigen. Der Aufbau der Schichten wird in Abbildung 19b veranschaulicht. Abbildung 19a zeigt die unendliche Stapelung solcher Schichten entlang der kristallographischen  $[001]$ -Richtung. Zwischen den 2-dimensionalen Baueinheiten von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  herrschen – abgesehen von schwachen Van-der-Waals-Wechselwirkungen – scheinbar keine direkten Kontakte, was einen möglichen Grund für die hohe Thermolabilität der Kristallstruktur darstellen könnte.



**Abbildung 19:** Packungsprinzip in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$ .

**a)** 2-dimensionale, parallel zur  $[ab]$ -Ebene verlaufende Schichten, die entlang der kristallographischen  $c$ -Achse gestapelt sind. Zwischen den Schichten herrschen lediglich schwache Wechselwirkungen, was unter anderem für die hohe Thermolabilität dieser Verbindung verantwortlich zeichnen könnte.

**b)** Vergrößerter und gedrehter Ausschnitt aus a, der eine Schicht aus abwechselnd invertierten, quadratischen  $(\text{NH}_3)_4(\text{C}_2\text{H})$ -Pyramiden zeigt. In der rechten Hälfte der Abbildung sind diese quadratischen Pyramiden hellblau schattiert.

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



## 2.4.2 [Cs@18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]C<sub>2</sub>H

### 2.4.2.1 Durchführung

Cs<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (0.12 g, 0.41 mmol) wurde zusammen mit dem Chelatreagenz 18-Krone-6 (0.16 g, 0.62 mmol) in ein Reaktionsgefäß gegeben, woraufhin ca. 20 ml flüssiges Ammoniak aufkondensiert wurden. Die innerhalb weniger Minuten entstandene, farblose Lösung mit leichtem Gelbstich und schwarz-weißem Bodensatz lagerte zunächst für einen Zeitraum von drei Wochen bei –40 °C. Daraufhin erfolgte ein Wechsel auf –75 °C, um eine Kristallisation der gelösten Ionen zu begünstigen. Innerhalb weniger Wochen konnten viele farblose Kristalle an der Wand des Reaktionsgefäßes knapp über der Ammoniakoberfläche gesichtet werden.

### 2.4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die im Ansatz aufzufindenden Kristalle zeigten sich als Ansammlung von stark verwachsenen, kleinen, farblosen dünnen Quadern. Nachdem einige einkristallin erscheinende Exemplare aus diesen Konglomeraten isoliert werden konnten, erwiesen sich die Kristalle beim Transfer auf den Goniometerkopf als sehr luft- und temperaturempfindlich. Letztendlich konnte ein geeigneter farbloser, flach quaderförmiger Kristall einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen werden.

Der erhaltene Datensatz wurde mittels *charge flipping*<sup>[44]</sup> in der triklinen Raumgruppe *P*–1 gelöst, wobei die triklinen Winkel  $\alpha$  und  $\gamma$  mit Werten nahe 90° (Tabelle 14) auch eine monokline Zelle vermuten ließen. Eine Überprüfung mit PLATON<sup>[40]</sup> (Addsymm) bestätigte jedoch die korrekte triklinen Raumgruppe. Offensichtlich spiegeln die sehr schweren Cs-Atome (im Vergleich zu den übrigen Leichtatomen C, N und O) eine mögliche höhere Symmetrie vor. Nach erfolgter Absorptionskorrektur konnten sämtliche Schweratome gefunden und anisotrop verfeinert werden.

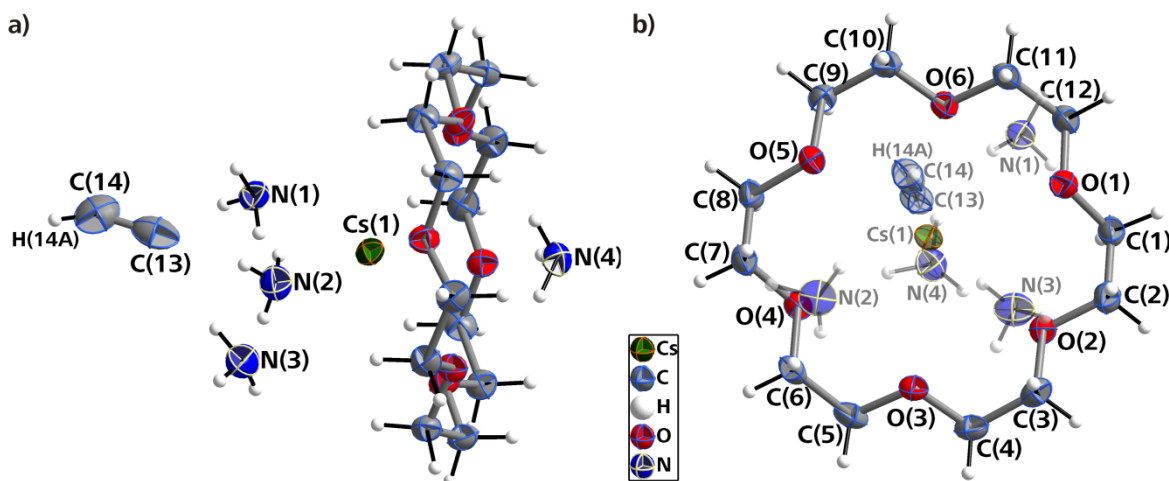
Während die zwölf Wasserstoffatome des Kronenethermoleküls geometrisch mittels eines geeigneten Reitermodells (HFIX) konstruiert wurden, ließen sich die zwölf H-Atome der vier Ammoniakmoleküle sowie das H-Atom C(14A) des Hydrogenacetylidions den Fourierkarten entnehmen und isotrop verfeinern.

**Tabelle 14:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$ .

Summenformel	$\text{H}_{37}\text{Cs}_1\text{C}_{14}\text{N}_4\text{O}_6$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	490.39
Kristallfarbe, Kristallform	farbloser, flacher Quader
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$Z$	2
$\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	1.637
$\rho_{\text{calc}}$ $[\text{mg}/\text{m}^3]$	1.412
$a$ $[\text{\AA}]$	7.9229(16)
$b$ $[\text{\AA}]$	11.189(2)
$c$ $[\text{\AA}]$	13.054(3)
$\alpha$ $[\text{^\circ}]$	90.85(3)
$\beta$ $[\text{^\circ}]$	94.75(3)
$\gamma$ $[\text{^\circ}]$	90.36(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	1153.0(4)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[\text{mm}]$	60.0
$\varphi$ -Inkrement $[\text{^\circ}]$	0.8
$T$ $[\text{K}]$	123(2)
$F(000)$	504
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.6812, 0.7682
gemessene Reflexe	18097
unabhängige Reflexe	4943
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4171
$R_{\text{int}}$	0.0448
$\theta$ -Bereich $[\text{^\circ}]$ / Completeness	27.94 – 2.38 / 89.2
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0432, 0.0857
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0335, 0.0821
GooF	0.965
Parameter / Restraints	290 / 0
Restelektronendichte $[\text{e}^- \text{\AA}^{-3}]$	0.965 / –0.736

### 2.4.2.3 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  setzt sich gemäß der Summenformel aus einem Kationenkomplex  $[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]^+$  sowie dem Hydrogenacetylidion  $\text{C}_2\text{H}^-$  zusammen. Sämtliche in der Summenformel auftretenden Atome sind kristallographisch unabhängig und besetzen allgemeine Lagen  $2i$  der triklinen Raumgruppe. Es ergeben sich ein Cs-, vierzehn C-, vier N-, sechs O- sowie 37 H-Atome, die in Abbildung 20 dargestellt sind und in verdoppelter Anzahl die Einheitszelle (Abbildung 21) ausfüllen.



**Abbildung 20:** Asymmetrische Einheit von  $[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$ .

a) Darstellung mit Blick parallel zur Kronenetherebene.

b) Darstellung mit Blick senkrecht zur Kronenetherebene. Sämtliche Atome außer jenen des 18-Krone-6-Moleküls sind zu besseren Ansicht transparent abgebildet.

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

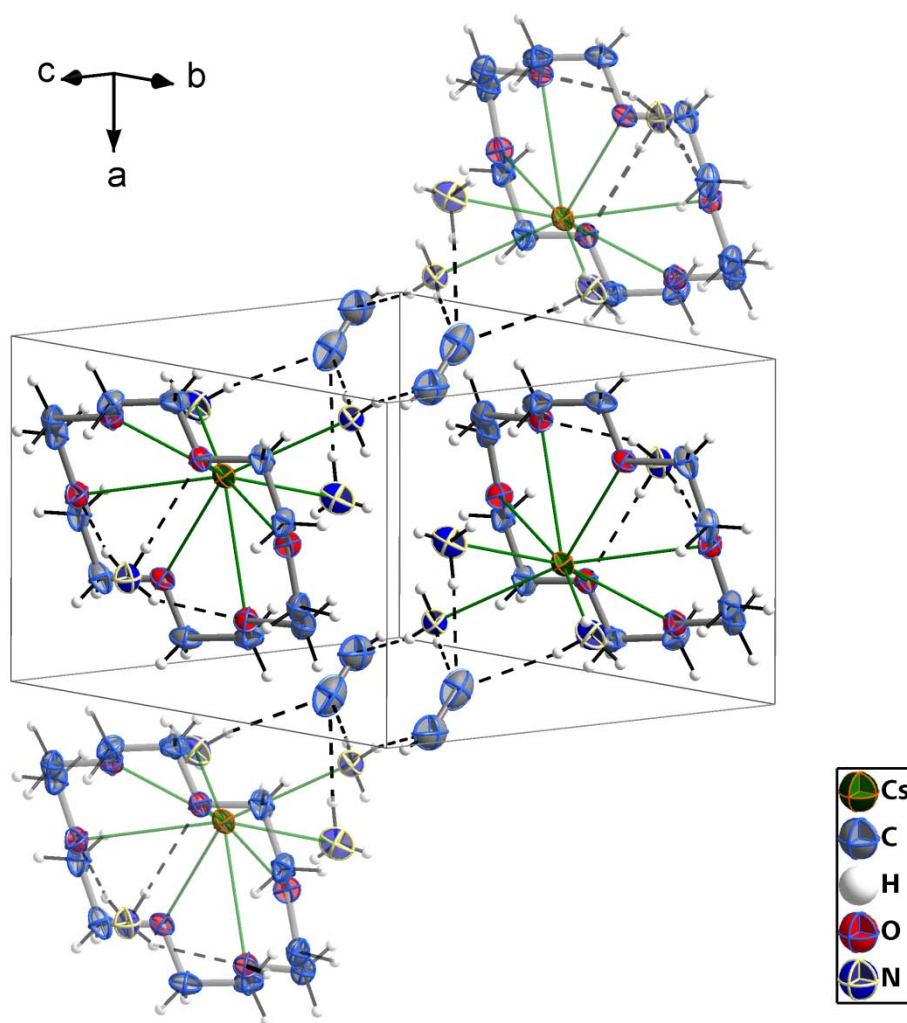
**Tabelle 15:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$ .

$\text{C}_2\text{H}^-$	<b>C(13)–C(14)</b>	1.206(9) Å	<b>C(14)–H(14A)</b>	0.83(6) Å		
	<b>C(13)–C(14)–H(14A)</b>		154(5)°			
Kationenkomplex	<b>Cs(1)–N(1)</b>	3.248(3) Å	<b>Cs(1)–N(2)</b>	3.350(3) Å	<b>Cs(1)–N(3)</b>	3.364(5) Å
	<b>C(1)–C(2)</b>	1.489(6) Å	<b>C(3)–C(4)</b>	1.520(5) Å	<b>C(5)–C(6)</b>	1.501(6) Å
	<b>C(7)–C(8)</b>	1.493(6) Å	<b>C(9)–C(10)</b>	1.524(5) Å	<b>C(11)–C(12)</b>	1.502(6) Å
	<b>C(12)–O(1)</b>	1.410(4) Å	<b>O(1)–C(1)</b>	1.420(5) Å	<b>C(2)–O(2)</b>	1.436(4) Å
	<b>O(2)–C(3)</b>	1.420(4) Å	<b>C(4)–O(3)</b>	1.423(5) Å	<b>O(3)–C(5)</b>	1.442(4) Å
	<b>C(6)–O(4)</b>	1.417(4) Å	<b>O(4)–C(7)</b>	1.424(5) Å	<b>C(8)–O(5)</b>	1.442(4) Å
	<b>O(5)–C(9)</b>	1.417(4) Å	<b>C(10)–O(6)</b>	1.422(5) Å	<b>O(6)–C(11)</b>	1.446(4) Å
	<b>O(1)–Cs(1)</b>	3.214(3) Å	<b>O(2)–Cs(1)</b>	3.292(3) Å	<b>O(3)–Cs(1)</b>	3.122(3) Å
	<b>O(4)–Cs(1)</b>	3.377(3) Å	<b>O(1)–Cs(5)</b>	3.230(3) Å	<b>O(6)–Cs(1)</b>	3.406(3) Å

Das Anion der Titelverbindung ist ebenso wie in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  (III. 2.4.1) das  $\text{C}_2\text{H}^-$ . In der hier zu diskutierenden Verbindung weist es einen C–C-Abstand von 1.206(9) Å und einen Winkel von 154(5)° auf. Als nicht-lineares, asymmetrisches, dreiatomiges Molekül besitzt es damit  $\text{C}_s$ -Symmetrie. Die im Vergleich zu anderen Hydrogenacetylidmonoanionen (vgl. Tabelle 17) besonders stark gewinkelte Molekülgeometrie lässt Wechselwirkungen des Hydrogenethinids mit benachbarten Atomen vermuten. Tatsächlich bildet C(14) eine schwache elektrostatische Wechselwirkung mit H(1D), das formal negativ geladene C(13) gar drei mittelstarke Wasserstoffbrücken mit H(1E), H(2) und H(3) aus (Abbildung 22). Diese Wechselwirkungen erklären möglicherweise den stark von 180° abweichenden Winkel im  $\text{C}_2\text{H}^-$ -Ion, auch wenn ein relevanter Kontakt des H(14A)-Atoms nicht

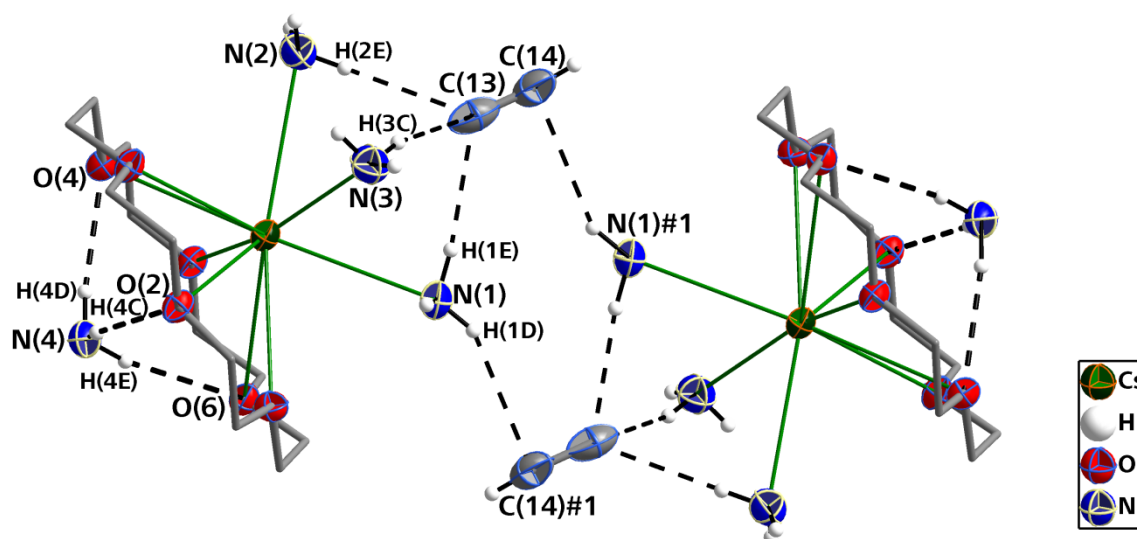
ausgemacht werden konnte. Zum Vergleich seien  $\text{NaC}_2\text{H}^{[69]}$  sowie  $\text{CsC}_2\text{H}^{[70]}$  angeführt (Abstände und Winkel, Tabelle 17). In letzterer zeigt das  $\text{C}_2\text{H}^-$  ebenfalls gewinkelte Molekülgestalt (174(1) (293 K) bzw. 172(1) (20 K)), was die Autoren auf Wechselwirkungen zwischen den Anionen zurückführen. Der Abstand für die C–C-Dreifachbindung in  $[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  korrespondiert hingegen gut mit den bekannten Werten (vgl. 1.215(5) Å in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  sowie Tabelle 11 und Tabelle 17).

Eine weitere Auffälligkeit stellen die vergrößerten anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffhantel in der Titelverbindung dar. Auf den Einsatz von Restraints (SIMU) wurde in diesem Zusammenhang verzichtet. Diese Auslenkungsparameter könnten auf eine mögliche Lagefehlordnung des Ethinidions hindeuten, wodurch Aussagen sowohl über den Molekülwinkel als auch über die Länge der C–C-Bindung mit Vorsicht zu betrachten sind. Insbesondere vor dem Hintergrund der elektronenreichen Cs-Atome in der Kristallstruktur wirken sich kleinste im Zuge der Integration oder Absorptionskorrektur gemachte Variationen auf die Elektronendichteverhältnisse um das Hydrogenacetylidion und damit auf dessen intramolekulare Kenndaten aus.



**Abbildung 21:** Elementarzelle von  $[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  mitsamt allen auftretenden, intermolekularen Wechselwirkungen. Die an  $\text{C}_2\text{H}^-$  koordinierenden, außerhalb der EZ gelegenen Kationenkomplexe sind transparent dargestellt. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Wie in Abbildung 21 und Abbildung 22 gekennzeichnet, herrschen innerhalb des bereits erwähnten Kationenkomplexes  $[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]^+$ , in dessen Zentrum ein Kronenethermolekül in der energetisch stabilsten Konformation vorliegt, zahlreiche Wechselwirkungen. Die annähernd in einer Ebene liegenden Sauerstoffatome des Chelatmoleküls bilden jeweils eine koordinative Bindung zu Cs(1) in Abständen von 3.122(3) bis 3.406(3) Å aus (Tabelle 15). Desweiteren wird der Kationenkomplex durch drei Wasserstoffbrücken zwischen O-Atomen und dem N(4)H<sub>3</sub>-Molekül, welches 2.010(4) Å von der 18-Krone-6-Ebene entfernt liegt, stabilisiert (vgl. Tabelle 16). Das Cs(1)-Atom befindet sich in einem Abstand von 1.669(1) Å senkrecht zu einer durch das 18-Krone-6-Molekül gelegten Ebene lokalisiert. Es zählt somit neun Atome (sechs O- und drei N-Atome) zu seiner Koordinationssphäre und befindet sich typischerweise etwas außerhalb der Kavität des Chelatmoleküls.

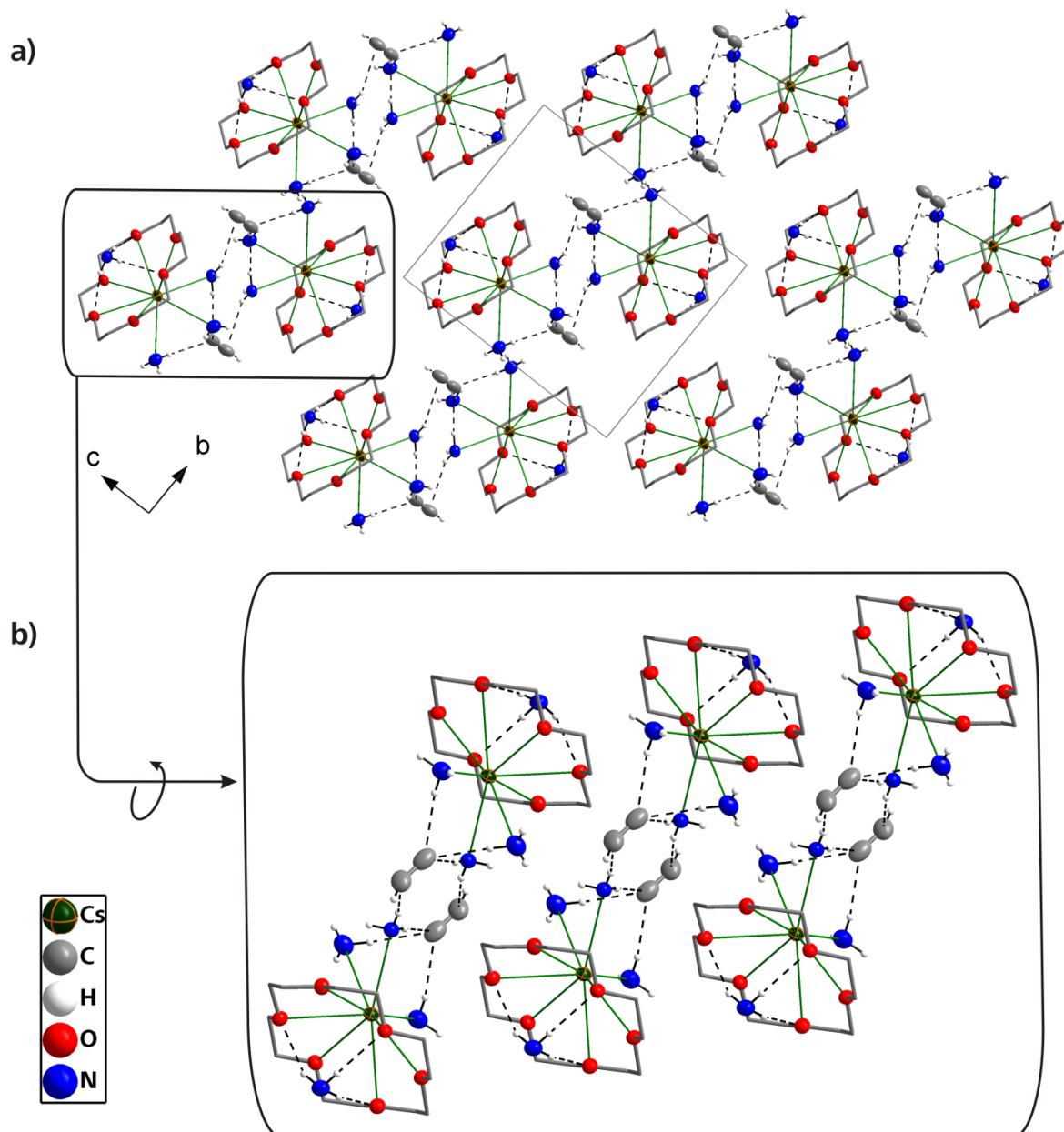


**Abbildung 22:** Wasserstoffbrücken in  $[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$ , dargestellt an einem  $\{[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}\}_2$ -Dimer. Die Kohlenstoffatome des 18-Krone-6-Moleküls sind verkleinert dargestellt; die H-Atome desselben werden nicht angezeigt. Zugehörige Abstände siehe Tabelle 16. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $2-x, 1-y, 1-z$ .

**Tabelle 16:** Wasserstoffbrücken in  $[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$ . Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $2-x, 1-y, 1-z$ .

	D–H···A	d(H···A) [Å]	d(D···A) [Å]	(DHA) [°]
Wasserstoffbrücken	N(1)–H(1E)–C(13)	2.42(7)	3.352(7)	174(5)
	N(1)–H(1D)–C(14)#1	2.72(7)	3.501(6)	153(5)
	N(2)–H(2E)–C(13)	2.47(7)	3.334(7)	171(6)
	N(3)–H(3C)–C(13)	2.38(8)	3.317(9)	168(6)
	N(4)–H(4C)–O(2)	2.42(5)	3.242(5)	156(4)
	N(4)–H(4D)–O(4)	2.37(7)	3.303(5)	166(5)
	N(4)–H(4E)–O(6)	2.51(7)	3.431(5)	170(5)

Werden sämtliche in  $\text{Cs@18-Krone-6(NH}_3)_4\text{C}_2\text{H}$  auftretenden, koordinativen Bindungen sowie Wasserstoffbrücken berücksichtigt, ergeben sich elektrisch neutrale  $\{[\text{Cs@18-Krone-6(NH}_3)_4\text{C}_2\text{H}]_2\}$ -Dimere als singuläre Baueinheiten. Ein solches in Abbildung 22 dargestelltes Dimer stellt ein vollständig isoliertes Strukturelement dar. Diese Einheiten sind übereinander entlang der kristallographischen [100]-Richtung gestapelt (Abbildung 23a). Die sich somit ergebenden, 2-dimensional unendlichen Stapel aus isolierten Dimeren (Abbildung 23b) sind nebeneinander aufgereiht und bilden solchermassen die Kristallstruktur aus.



**Abbildung 23:** Packung der  $\{[\text{Cs@18-Krone-6(NH}_3)_4\text{C}_2\text{H}]_2\}$ -Dimere im Kristall von  $[\text{Cs@18-Krone-6(NH}_3)_4\text{C}_2\text{H}]$ .

**a)** Stapelung von Dimeren entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Die entstehenden Stapel sind nebeneinander aufgereiht.

**b)** Die einzelnen Dimere eines solchen Stapels sind vollständig voneinander isoliert und leicht „ineinandergeschoben“ aufgereiht.

Die Kohlenstoffatome des 18-Krone-6-Moleküls sind verkleinert dargestellt; die H-Atome desselben werden nicht angezeigt. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

### 2.4.3 Diskussion

Die Synthese und röntgenographische Charakterisierung von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  zeigt erstmals, dass es möglich ist, ein Hydrogenacetylidammoniakat eines binären Ethinids darzustellen. Insbesondere vor dem Hintergrund der sofortigen Zersetzung von  $\text{LiC}_2\text{H}$  bei geringer Erwärmung bzw. Abdampfen von Ammoniak,<sup>[71]</sup> sowie der Bedeutsamkeit von stabilisiertem  $\text{LiC}_2\text{H}$  als Alkynierungsreagenz<sup>[72,73]</sup> gewinnt dieser Befund an Wichtigkeit.

Um zumindest geringe Anteile des schwerlöslichen  $\text{Li}_2\text{C}_2$  in flüssigem Ammoniak zu solvatisieren, war eine größere Menge des Edukts von Nöten (III. 2.4.1.1). Da in diesem Fall auf ein Einengen verzichtet wurde, lässt sich diese Maßnahme als minder bedeutsam für das erfolgreiche Auskristallisieren von Acetylidammoniakaten einstufen. Auch die Kristallisationszeit von weniger als sechs Monaten zeigt, dass sowohl der Lösungs- als auch der Kristallisationsprozess in einer passablen Zeitspanne vonstatten gehen. Quantitativ angelegte Untersuchungen – auch unter Einbeziehung der homologen Alkalimetallacetylide – könnten dahingehend genaueren Aufschluss geben.

Im Vergleich mit der 3-dimensionalen Festkörperstruktur von  $\text{Li}_2\text{C}_2$  schließt das formal ungeladene C-Atom in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  die jeweilige Struktureinheit – eine 2-dimensionale Schicht – ab, da es zu keiner nennenswerten elektrostatischen Wechselwirkung beiträgt. Während bei  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  der wohlbekannte Lithiumtetramminkomplex  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$  für den Ladungsausgleich sorgt, nimmt diese Rolle in  $[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  ein durch ein 18-Krone-6-Molekül chelatisiertes Cs-Kation ein. Damit stellt dies die erste Verbindung dar, bei der ein Acetylid mit einem Chelatkomplekkation als Gegenion auskristallisiert. Der im Vergleich zu anderen das Hydrogenacetylidion enthaltenden Verbindungen (Tabelle 17) geringe Winkel von  $154(5)^\circ$  kann auf vielerlei elektrostatische Einflüsse umgebender Moleküle zurückgeführt werden.

Beide Hydrogenacetylidverbindungen stellen die ersten Beispiele für Ethinidverbindungen dar, bei denen die negativ geladene Kohlenstoffspezies keine direkten C–Metallkontakte ausbildet.

**Tabelle 17:** Ausgewählte Verbindungen, die das Hydrogenacetylidanion  $\text{C}_2\text{H}^-$  enthalten; geordnet nach enthaltenen Alkalimetallen (zudem  $\text{Li}_2\text{C}_2$ ).

Fett = Verbindungen, die der vorliegenden Arbeit entstammen. \* = Daten basieren auf Pulvermessungen.

Verbindung	C–C-Abstand im $\text{C}_2\text{H}^-$ -Anion	C–H-Abstand im $\text{C}_2\text{H}^-$ -Anion	Winkel C–C–H im $\text{C}_2\text{H}^-$ -Anion
<b><math>[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}</math></b>	1.215(5) Å	0.96(4) Å	180°
$\text{Li}_2\text{C}_2$ <sup>[61]</sup> *	1.226(2) Å		
<b><math>\text{NaC}_2\text{H}</math><sup>[69]</sup> *</b>	1.22(1) Å	1.04(3) Å	180°
$\text{K}_2\text{Zn}(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot 2\text{NH}_3$ <sup>[60]</sup>	1.203(4) Å, 1.202(5) Å	0.89(3) Å, 0.92(4) Å	177(2)°, 178(2)°
$\text{K}_2\text{Cd}(\text{C}_2\text{H})_4 \cdot 2\text{NH}_3$ <sup>[60]</sup>	1.197(5) Å, 1.183(5) Å	0.90(5) Å, 0.86(5) Å	177(3)°, 177(4)°
<b><math>[\text{Cs@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}</math></b>	1.206(9) Å	0.83(6) Å	154(5)°
$\text{CsC}_2\text{H}$ <sup>[70]</sup>	1.19(1) Å (293 K) 1.26(1) Å (20 K)	1.10(3) Å (293 K) 1.03(2) Å (20 K)	174(1)° (293 K) 172(1)° (20 K)

Darüber hinaus lässt sich eine höchst bedeutsame Erkenntnis formulieren: da für die Darstellung der beiden Titelverbindungen jeweils die entsprechenden Dialkalimetalloethinide  $\text{Li}_2\text{C}_2$  und  $\text{Cs}_2\text{C}_2$  eingesetzt wurden, kann damit indirekt nachgewiesen werden, dass eine Protolyse des  $\text{C}_2^{2-}$ -Anions in flüssigem Ammoniak stattfindet (siehe auch Abbildung 38 in III. 2.6). Weshalb jedoch das in leicht höheren Temperaturregimen instabilere  $\text{Li}^+\text{C}_2\text{H}^-$  (vgl. III. 2.1) in der Kristallisation als Solvat gegenüber  $\text{Li}^+_2\text{C}_2^{2-}$  begünstigt wird, bleibt zu diskutieren. Möglicherweise könnte dieser Sachverhalt einen Hinweis auf die Gleichgewichtsverhältnisse in Lösung geben, aber auch lediglich von Gittereffekten der entsprechenden Ammoniakate beeinflusst sein.

---



## 2.5 Aufschlussreiche Chelatreagenzderivate und „Nebenprodukte“ resultierend aus Acetylid-Solvationsansätzen in flüssigem Ammoniak

### 2.5.1 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ – Ein Dien als 18-Krone-6-Derivat

#### 2.5.1.1 Durchführung

Gemäß des in Abschnitt III. 2.2.1 beschriebenen Vorgehens der Alkalimetallhydrogenacetylid-darstellung wurden 0.039 g (1.00 mmol) elementares Kalium mitsamt 0.264 g (1.0 mmol) 18-Krone-6 in ein zuvor evakuiertes *Schlenk*-Gefäß eingewogen. Circa 25 ml flüssiges Ammoniak wurden einkondensiert und das Reaktionsgefäß für einige Tage bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  gelagert. Die anschließende Einleitung von Acetylgas geschah im Überschuss. Der Ansatz wurde über mehrere Monate hinweg bei  $-75\text{ }^\circ\text{C}$  aufbewahrt. Auf eine Einengung konnte verzichtet werden, als an der Wand des Reaktionsgefäßes eine Vielzahl an farblosen Kristallen beobachtet wurde.

#### 2.5.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die von der Wand genommenen, farblosen Kristalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als verwachsene, große, farblose Nadeln, welche bestmöglich getrennt, zerkleinert und für die Einkristallstrukturanalyse auf der Oxford Diffraction SuperNova präpariert wurden. In diesem Ansatz wurden auch riesige farblose Würfel aufgefunden, die sich als  $[\text{18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{H}_2$  herausstellten (III. 2.5.5).

Nach der Integration der erhaltenen Daten wurde eine analytische Absorptionskorrektur durchgeführt. Die Strukturlösung mit Hilfe von Superflip<sup>[44]</sup> ergab vierzehn C-Atome und sechs O-Atome, welche anisotrop verfeinert wurden. Die ersten 26 Peaks der Fourierkarte entsprachen zugleich den Wasserstoffatomen der Verbindung, die anschließend isotrop verfeinert wurden, wodurch nochmals eine erhebliche Verbesserung der kristallographischen Gütefaktoren erzielt werden konnte. Tests auf mögliche Verzwillingung oder fehlende Symmetrie fielen negativ aus.

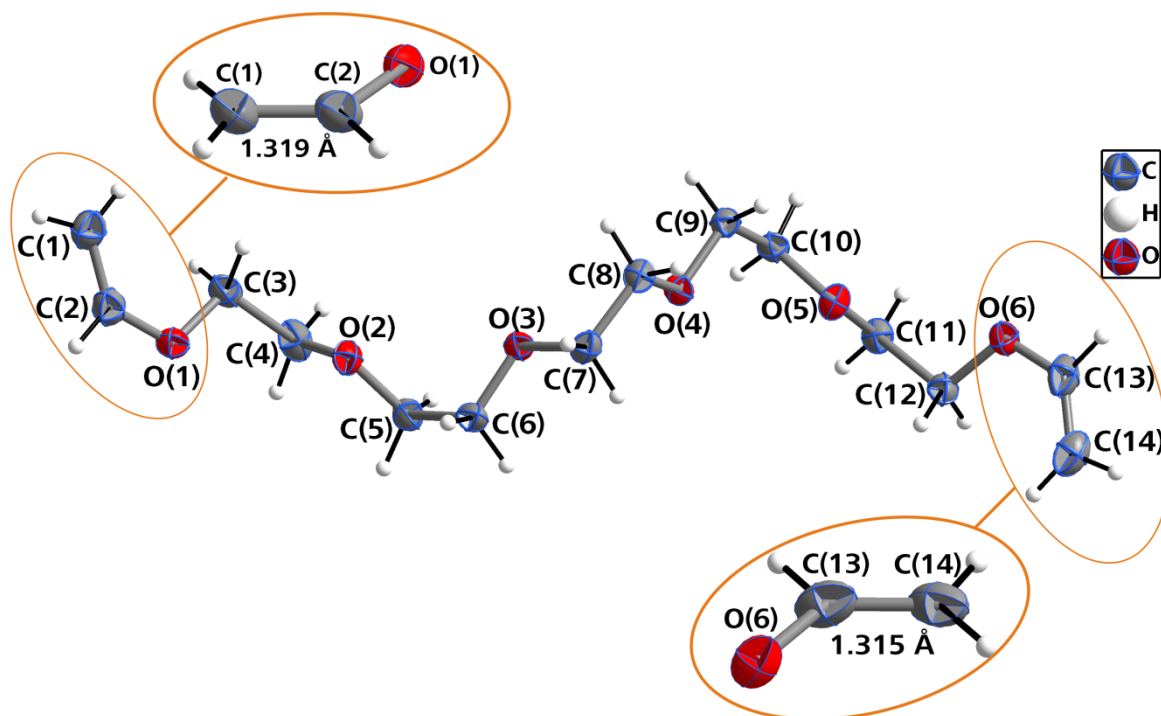
Die Kenndaten der röntgenographischen Charakterisierung werden in Tabelle 18 aufgelistet.

**Tabelle 18:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

Summenformel	$\text{H}_{26}\text{C}_{14}\text{O}_6$
Formelmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	290.35
Kristallfarbe, Kristallform	farbloser Quader
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
$Z$	4
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.767
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.193
$a$ [Å]	15.5249(2)
$b$ [Å]	13.1898(1)
$c$ [Å]	8.1040(1)
$\beta$ [°]	103.081(1)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	1616.40(3)
Röntgenquelle	$\text{CuK}_\alpha$ (Spiegelmonochromator)
Wellenlänge [Å]	1.54178
Detektorabstand [mm]	55
$\omega$ -Inkrement [°]	0.5
$T$ [K]	123(2)
$F(000)$	632
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.888, 0.937
gemessene Reflexe	13640
unabhängige Reflexe	3208
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2941
$R_{\text{int}}$	0.0311
$\theta$ -Bereich [°] / Completeness	2.92 – 74.13 / 97.4
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0377, 0.1132
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0351, 0.1093
GooF	1.339
Parameter / Restraints	285 / 0
Restelektronendichte [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	0.23 / –0.18

### 2.5.1.3 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$  wird aus nur einem Molekül aufgebaut, welches durch die Summenformel wiedergegeben ist. Es handelt sich um ein aus vierzehn Kohlenstoffatomen, sechs Sauerstoffatomen sowie 26 Wasserstoffatomen bestehendes 18-Krone-6-Derivat, wobei sämtliche Atome kristallographisch unabhängig und auf allgemeinen Lagen zu finden sind (Abbildung 24).



**Abbildung 24:** Asymmetrische Einheit in  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ , welche zugleich das namensidentische Molekül aufbaut. Die beiden, jeweils endständigen, planaren  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}$ -Einheiten sind hervorgehoben.

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

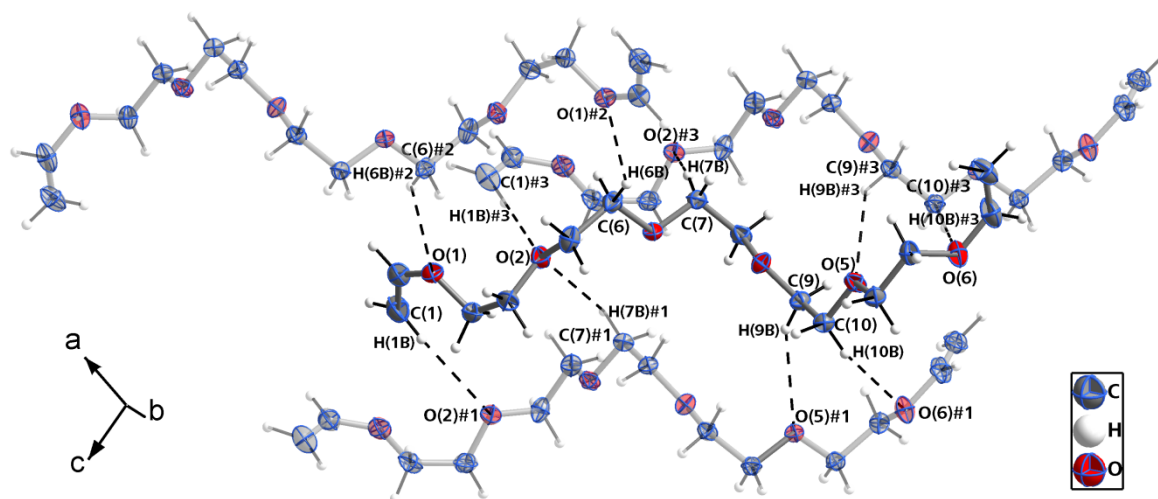
**Tabelle 19:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

C-C	C(1)–C(2)	1.3186(17) Å	C(3)–C(4)	1.4976(16) Å	C(5)–C(6)	1.5006(14) Å
	C(7)–C(8)	1.5044(12) Å	C(9)–C(10)	1.55044(12) Å	C(11)–C(12)	1.5017(13) Å
	C(13)–C(14)	1.3149(19) Å				
Winkel	C(1)–C(2)–O(1)	128.49(11)°	C(2)–O(1)–C(3)	115.92(8)		
	O(1)–C(3)–C(4)	107.87(8)°	C(11)–C(12)–O(6)	108.01(8)°		
	C(12)–O(6)–C(13)	116.23(8)°	O(6)–C(13)–C(14)	128.34(11)°		
C-O	C(2)–O(1)	1.3632(14) Å	O(1)–C(3)	1.4239(12) Å	C(4)–O(2)	1.4200(12) Å
	O(2)–C(5)	1.4225(12) Å	C(6)–O(3)	1.4160(10) Å	O(3)–C(7)	1.42010(11) Å
	C(8)–O(4)	1.4174(10) Å	O(4)–C(9)	1.4199(10) Å	C(10)–O(5)	1.4213(11) Å
	O(5)–C(11)	1.4137(10) Å	C(12)–O(6)	1.4284(11) Å	O(6)–C(13)	1.3593(14) Å

Das neutrale Molekül kann als „geöffnetes“ 18-Krone-6-Teilchen verstanden werden, an dessen beide Enden jeweils eine zusätzliche  $\text{CH}_2$ -Einheit addiert ist. Dies führt zu Doppelbindungen zwischen den jeweiligen zwei terminalen C-Atomen C(1) und C(2) bzw. C(13) und C(14). Diese Annahme stützt sich auf die Beobachtungen der jeweils nur dreifachen Bindigkeit dieser vier Kohlenstoffatome sowie auf die sehr präzise bestimmten C–C-Abstände von 1.3186(17) sowie 1.3149(19) Å, die dem Wert einer Kohlenstoff-Doppelbindung entsprechen. Zudem sind die

$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{O}$ -Einheiten planar aufgebaut, wie man es für die Umgebung von  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atomen erwartet. Selbst der jeweilige Abstand zum angrenzenden O-Atom ( $\text{C}(2)-\text{O}(1) = 1.3632(14) \text{ \AA}$ ;  $\text{C}(13)-\text{O}(6) = 1.3593(14) \text{ \AA}$ ) ist kürzer als die übrigen C–O-Abstände von  $1.4137(19)–1.4284(11) \text{ \AA}$ . Die verbleibenden Abstände und Winkel im Titelmolekül weisen keine Besonderheiten auf. Die Molekülgestalt von  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$  kann als in sich gewunden oder spiralförmig beschrieben werden.

Da es sich um ein neutrales Molekül handelt, kann die Titelverbindung als Molekulkristall bezeichnet werden, dessen Baueinheiten durch intermolekulare Wechselwirkungen zusammenhalten. Dies wird durch sehr schwache  $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ -Wechselwirkungen bewerkstelligt, welche offensichtlich ausreichen, um die Kristallstruktur zu stabilisieren. Jedes  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Molekül tritt mit drei angrenzenden Nachbarmolekülen über insgesamt zehn solcher dispersiver Wechselwirkungen in Kontakt. Eine graphische Veranschaulichung dieser Kontakte mitsamt den entsprechenden Kennwerten sind in Abbildung 25 und Tabelle 20 zu finden.

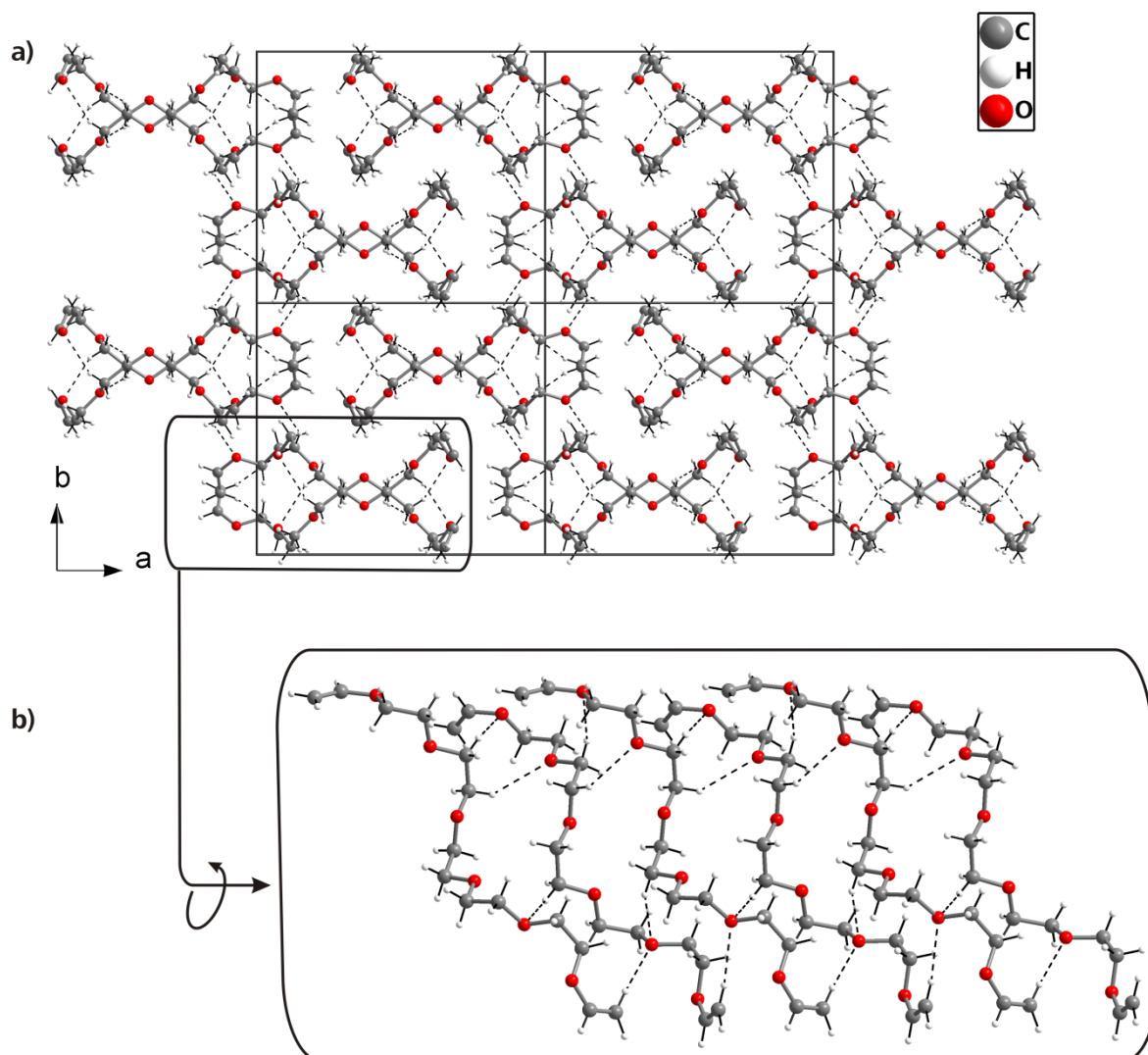


**Abbildung 25:** Ausgebildete Wasserstoffbrücken eines  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Moleküls. Die drei umgebenden Moleküle sind in transparenter Farbe dargestellt. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $x, 1.5-y, 0.5+z$ ; #2  $2-x, 1-y, 1-z$ ; #3  $x, 1.5-y, -0.5+z$ .

**Tabelle 20:** Wasserstoffbrücken bzw. schwache Wechselwirkungen in  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

	D–H $\cdots$ A	d(H $\cdots$ A) [Å]	d(D $\cdots$ A) [Å]	(DHA) [°]
Wasserstoffbrücken bzw. schwache Wechselwirkungen	C(1)–H(1B)–O(2)#1 / C(1)#3–H(1B)#3–O(2)	2.72(2)	3.652(1)	164(1)
	C(6)–H(6B)–O(1)#2 / C(6)#2–H(6B)#2–O(1)	2.59(1)	3.368(1)	136(1)
	C(7)–H(7B)–O(2)#3 / C(7)#1–H(7B)#1–O(2)	2.70(1)	3.568(1)	151(1)
	C(9)–H(9B)–O(5)#1 / C(9)#3–H(9B)#3–O(5)	2.67(1)	3.369(1)	142(1)
	C(10)–H(10B)–O(6)#1 / C(10)#3–H(10B)#3–O(6)	2.64(1)	3.529(1)	153(1)

Die derartig stabilisierte Kristallstruktur setzt sich aus 2-dimensionalen Schichten zusammen, die ineinander geschoben sind und entlang der kristallographischen  $[bc]$ -Ebene verlaufen (Abbildung 26a). Eine solche Schicht wird wiederum aus nebeneinandergereihten  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Molekülen aufgebaut, wie im Ausschnitt in Abbildung 26b dargestellt.



**Abbildung 26:** Packung der  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ -Moleküle in der Kristallstruktur von  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ .

## 2.5.2 Na@[(O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)-N-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>-N-(C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>-O-CH=CH<sub>2</sub>)] · 2NH<sub>3</sub> – Ein einfach geöffnetes [2.2.2]crypt-Molekül

### 2.5.2.1 Durchführung

Auf in einem Reaktionsgefäß vorgelegtes Na<sub>2</sub>C<sub>2</sub> (0.100 g, 1.43 mmol) sowie [2.2.2]crypt (0.12 g, 0.32 mmol) wurden ca. 20 ml flüssiges Ammoniak kondensiert und bei –40 °C gelagert. Der schwarze Bodensatz in der farblosen Reaktionsmischung erschien zunächst unlöslich. Nach drei Monaten konnten jedoch mehrere farblose Kristalle an der Glaswand des *Schlenk*-Gefäßes beobachtet werden.

### 2.5.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die zum Teil stark verwachsenen, verhältnismäßig großen, quaderförmigen Kristalle zeigten sich äußerst temperaturempfindlich, was speziell den Transfer vom Perfluoretheröl zum Goniometerkopf der Oxford Diffraction SuperNova erschwerte. Letztendlich gelang es, einen geeigneten farblosen Quader zu installieren.

Die erhaltenen Reflexe waren nur zu knapp 65 % indizierbar. Eine vermutete zweite Domäne konnte nicht als Zwillingsmatrix verfeinert werden, weshalb deren Reflexe nicht mitberücksichtigt wurden. Nach Integration sowie analytischer Absorptionskorrektur mittels CrysAlisPro<sup>[41]</sup>, konnte die in der Raumgruppe *P2<sub>1</sub>/n* ermittelte Elektronendichte zweifelsfrei den Atomen Natrium (eins), Sauerstoff (sechs), Stickstoff (vier), Kohlenstoff (achtzehn) sowie Wasserstoff (41) zugeordnet und im Falle aller Atome außer Wasserstoff anisotrop verfeinert werden.<sup>[43]</sup> Dabei ergaben sich insbesondere für C(3), C(4) und O(2) mittelstarke anisotrope Auslenkungsparameter, wovon auch weitere Atome betroffen sind (Abbildung 27). Der *wR*<sub>2</sub>-Wert von mäßiger Qualität (0.1704 für alle Reflexe) steht möglicherweise mit diesen vergleichsweise großen, anisotropen Auslenkungsparametern in Zusammenhang, was bei einer Verbindung, die ausschließlich aus Leichtatomen besteht, eingängig erscheint. Die direkt der Fourierkarte entnommenen Wasserstoffatome wurden isotrop verfeinert.

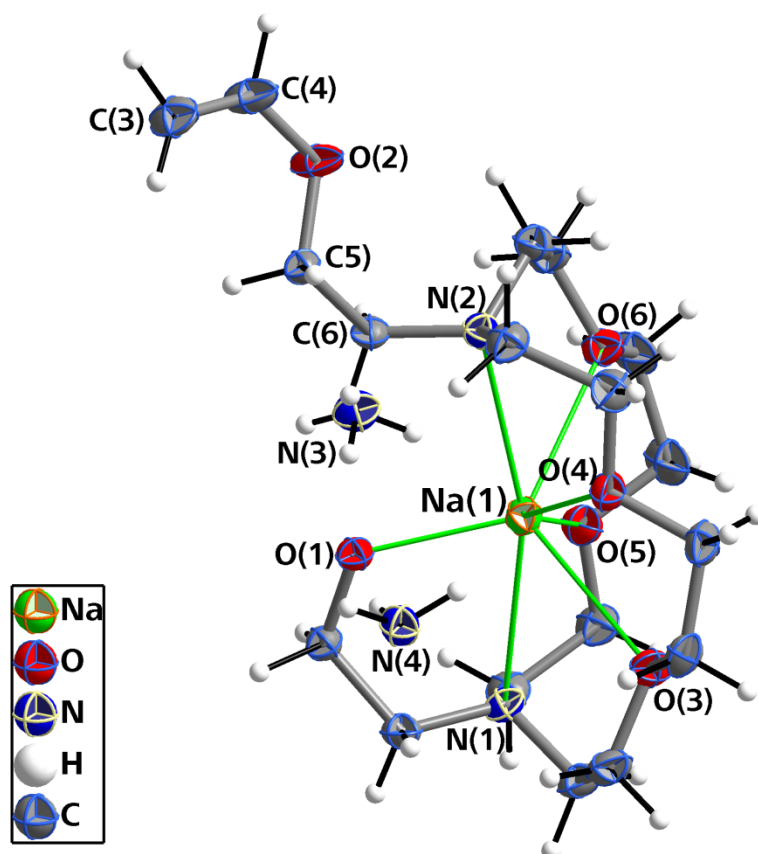
Anmerkung: Zuvor wurde ein Versuch unternommen, ein Exemplar derselben Kristallsorte mittels Einkristallstrukturanalyse am Stoe IPDS I zu charakterisieren. Der Datensatz mit ähnlich schlechten Indizierungswerten wie der oben Beschriebene konnte jedoch nicht gelöst werden, weshalb eine weitere Messung auf der Oxford Diffraction SuperNova angestrengt wurde.

**Tabelle 21:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Na} @ [(\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_2-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2)] \cdot 2\text{NH}_3$ .

Summenformel	$\text{H}_{41}\text{Na}_1\text{C}_{18}\text{N}_4\text{O}_6$
Formelmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	432.54
Kristallfarbe, Kristallform	farbloser Quader
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
Z	4
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	0.897
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.215
$a$ [Å]	10.9387(1)
$b$ [Å]	8.7471(1)
$c$ [Å]	24.7358(3)
$\beta$ [°]	92.088(1)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2365.20(4)
Röntgenquelle	$\text{CuK}_\alpha$ (Spiegelmonochromator)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	55
$\omega$ -Inkrement [°]	0.5
$T$ [K]	123(2)
F(000)	944
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.850, 0.919
gemessene Reflexe	12810
unabhängige Reflexe	4631
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4029
$R_{\text{int}}$	0.0573
$\theta$ -Bereich [°] / Completeness	4.36 – 73.50 / 96.9
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0673, 0.1704
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0620, 0.1619
Goof	1.117
Parameter / Restraints	426 / 0
Restelektronendichte [ $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$ ]	0.56 / –0.40

### 2.5.2.3 Strukturbeschreibung

Die Summenformel der Verbindung  $\text{Na}@[ (\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_2-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2)] \cdot 2\text{NH}_3$  lässt sich mit der symmetrisch unabhängigen Einheit gleichsetzen, aus welcher die Kristallstruktur in der Raumgruppe  $P2_1/n$  aufgebaut ist (Abbildung 27). Sämtliche Atome liegen auf allgemeinen Lagen  $4e$ .



**Abbildung 27:** Asymmetrische Einheit in  $\text{Na}@[ (\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_2-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2)] \cdot 2\text{NH}_3$ .  
Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 22:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $\text{Na}@[ (\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_2-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2)] \cdot 2\text{NH}_3$ .

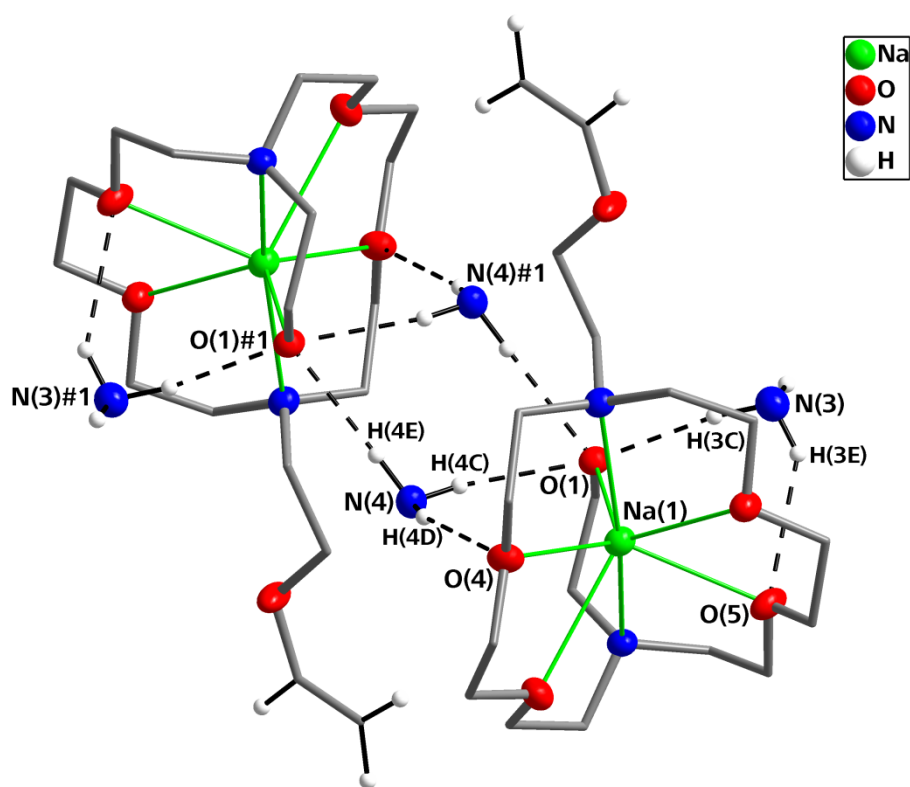
Abstände	<b>Na(1)–O(1)</b>	2.2753(12) Å	<b>Na(1)–O(3)</b>	2.7474(13) Å	<b>Na(1)–O(4)</b>	2.6161(13) Å
	<b>Na(1)–O(5)</b>	2.6146(13) Å	<b>Na(1)–O(6)</b>	2.6529(13) Å	<b>Na(1)–N(1)</b>	2.7301(14) Å
	<b>Na(1)–N(2)</b>	2.7995(14) Å	<b>C(3)–C(4)</b>	1.302(3) Å	<b>C(4)–O(2)</b>	1.363(2) Å
	<b>O(2)–C(5)</b>	1.4272(19) Å	<b>C(5)–C(6)</b>	1.5208(19) Å		
Winkel	<b>C(3)–C(4)–O(2)</b>	129.17(16)°		<b>C(4)–O(2)–C(5)</b>	115.09(13)	
	<b>O(2)–C(5)–C(6)</b>	110.13(13)°				

Ein Natriumkation, das sich mit siebenfacher Koordinationssphäre in der Kavität des umgebenden Chelatmoleküls befindet, fungiert bei der hier vorgestellten Verbindung als Gegenion zu einem einfach negativ geladenen Molekül, das sich als Produkt der einfachen Reduktion eines [2.2.2]crypt-Moleküls beschreiben lässt (Abbildung 27). Bei dieser reduktiven Spaltung kommt es zu einem „Aufbrechen“ eines Ringes des [2.2.2.]crypt an der Bindung O(1)–C(3) mit dem Ergebnis eines formal einfach negativ geladenen, endständigen  $-\text{O}(1)^-$  sowie der Bildung einer C=C-Doppelbindung (Näheres zum möglichen Mechanismus siehe Diskussion in 2.5.6). Einen eindeutigen



Hinweis auf das Vorhandensein von  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatomen C(3) und C(4) gibt der Bindungsabstand von 1.302(3) Å, der deutlich verkürzt gegenüber den übrigen C–C-Abständen im betrachteten Molekül ist (z.B. C(5)–C(6) = 1.5208(19) Å). Die unmittelbar aus der Differenzfourieranalyse erhaltenen drei Wasserstoffatome erzeugen eine planare  $H_2C=CH-O$ -Einheit, was die Annahme einer Kohlenstoff–Kohlenstoffzweifachbindung endgültig verifiziert.

Die Verbindung weist keine N–H $\cdots$ N-Wasserstoffbrücken auf, jedoch fünf N–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken, die mit N(3) und N(4) als Protonendonatoren operieren (Abbildung 28). Mit O $\cdots$ H-Abständen von 2.03(3) bis 2.56(4) können starke bis mittelstarke Wechselwirkungen angenommen werden. Dadurch kommt es zur Ausbildung eines neutralen Dimers mit zwei verbrückenden N(4)H<sub>3</sub>-Molekülen nahe des zentralen Inversionszentrums sowie N(3)H<sub>3</sub>, welches mit dem [2.2.2]crypt-Derivatmolekül wechselwirkt. Das negativ geladene Sauerstoffatom O(1) ist dabei in die Mitte des Dimers ausgerichtet und von jeweils drei Ammoniakmolekülen über je eine Wasserstoffbrücke stabilisiert.

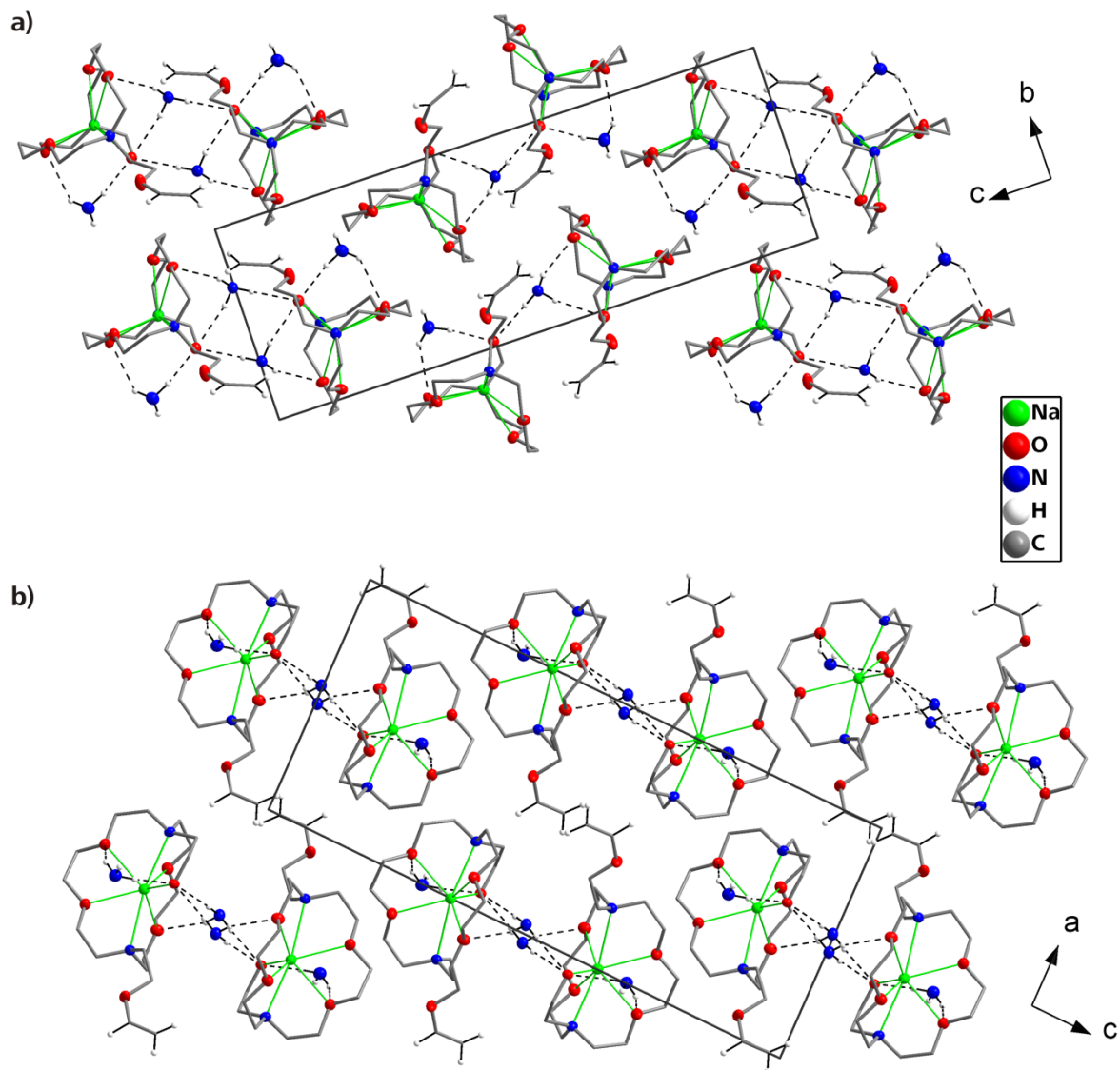


**Abbildung 28:** Ausbildung von N–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken in  $Na@[(O-C_2H_4)-N-(C_2H_4-O-C_2H_4)_2-N-(C_2H_4-O-CH=CH_2)] \cdot 2NH_3$ , die zu elektrisch neutralen Dimeren führen, welche aus der zweifachen Summenformel der Titelverbindung bestehen. Kohlenstoffatome in stark verkleinerter Darstellung. Sonstige Atome mit Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 1–x, 1–y, –z.

**Tabelle 23:** Wasserstoffbrücken in  $Na@[(O-C_2H_4)-N-(C_2H_4-O-C_2H_4)_2-N-(C_2H_4-O-CH=CH_2)] \cdot 2NH_3$ . Symmetrieeoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 1–x, 1–y, –z.

	D–H $\cdots$ A	d(H $\cdots$ A) [Å]	d(D $\cdots$ A) [Å]	(DHA) [°]
Wasserstoffbrücken bzw. Schwache Wechselwirkungen	N(3)–H(3C)–O(1)	2.56(4)	3.308(2)	141(3)
	N(3)–H(3E)–O(5)	2.03(3)	2.9660(19)	171(2)
	N(4)–H(4C)–O(1)	2.26(3)	3.1157(18)	169(3)
	N(4)–H(4D)–O(4)	2.42(3)	3.2611(18)	161(2)
	N(4)–H(4E)–O(1)#1	2.26(3)	3.1794(17)	177(3)

Pro Elementarzelle sind formal zwei der Dimere zu finden. Zwischen diesen Baueinheiten können keinerlei elektrostatische Wechselwirkungen beobachtet werden, welche die formalen Kriterien für Wasserstoffbrücken erfüllen, womit von weitestgehend isolierten Dimeren auszugehen ist. Diese stapeln sich entlang der kristallographischen [100]- sowie der [010]-Richtung, was in Abbildung 29 dargestellt ist.



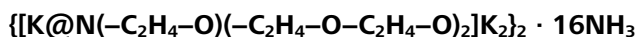
**Abbildung 29:** Stapelung der  $\text{Na}@[ (\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_2-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2) ] \cdot 2\text{NH}_3$ -Dimere entlang der kristallographischen  $a$ -Achse (Abb. **a**) sowie der kristallographischen  $b$ -Achse (Abb. **b**).

Kohlenstoffatome in stark verkleinerter Darstellung. Sonstige Atome mit Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

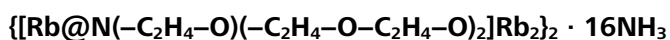
### 2.5.3 $\{[K@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]K_2\}_2 \cdot 16NH_3$ und $\{[Rb@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]Rb_2\}_2 \cdot 16NH_3$ : Zwei isostrukturelle, dreifach geöffnete [2.2.2]crypt-Moleküle

Die beiden Titelverbindungen zeigen Isostrukturalität, weshalb eine gemeinsame Präsentation ihrer Kristallstrukturen erfolgt.

#### 2.5.3.1 Durchführungen

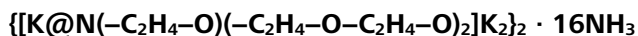


0.051 g (0.50 mmol)  $K_2C_2$  sowie 0.047 g (0.025 mmol) [2.2.2]crypt wurden in ein *Schlenk*-Gefäß eingewogen und flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel einkondensiert. Wie auch bei anderen Acetylidansätzen ergab sich eine farblose Reaktionsmischung mit schwarzem Bodensatz. Nach zwei Monaten erfolgte Einengung auf ca. die halbe Konzentration.



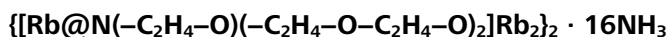
In derselben Weise wurden 0.090 g (0.46 mmol)  $Rb_2C_2$  sowie 0.173 g (0.046 mmol) [2.2.2]crypt mit flüssigem Ammoniak versetzt. Die farblose Lösung mit schwarzem Bodensatz wurde nicht eingengt. Nach wenigen Monaten waren farblose Kristalle an der Wand des Reaktionsgefäßes zu beobachten.

#### 2.5.3.2 Röntgenographische Charakterisierungen



Nach fünf Monaten konnten viele zum Teil sehr große, farblose Kristalle im Perfluoretheröl zerteilt werden, woraufhin ein geeignetes Bruchstück isoliert und zur Messung an der Oxford Diffraction SuperNova präpariert wurde.

Im Anschluss an die analytische Absorptionskorrektur<sup>[39]</sup> konnten die erhaltenen Auslöschungsbedingungen der Raumgruppe  $P2_1/c$  zugeordnet werden. Die Lösung erfolgte mittels Superflip.<sup>[44]</sup> In der Verfeinerung konnten sämtliche Schweratome mit einem anisotropen Modell beschrieben werden, wodurch die anisotropen Auslenkungsparameter für drei Kalium-, fünf Sauerstoff-, neun Stickstoff sowie zehn Kohlenstoffatome berechnet wurden. Für jedes der  $sp^2$ -hybridisierten Kohlenstoffatome wurden zwei und für jedes der Stickstoffatome der acht Ammoniakmoleküle wurden drei Wasserstoffatome direkt aus den Maxima der Fourierkarte entnommen und isotrop verfeinert.



Die Isolierung und Messung eines geeigneten farblosen Kristalles als Bruchstück eines größeren, farblosen Quaders konnte nach sieben Monaten geschehen.

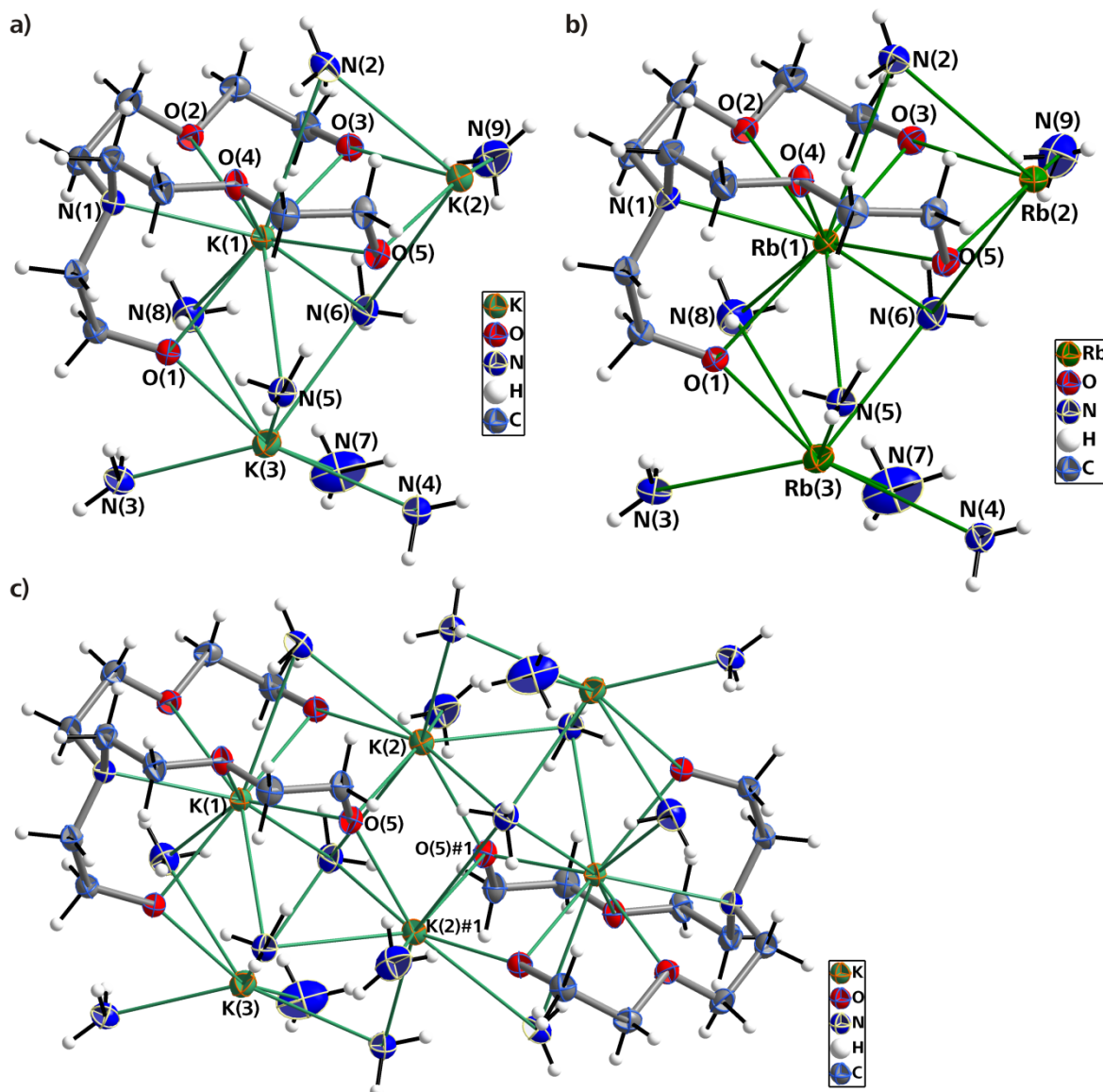
Absorptionskorrektur, Integration, Lösung und Verfeinerung des erhaltenen Datensatzes erfolgten in komplett analoger Weise zu  $\{[K@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]K_2\}_2 \cdot 16NH_3$ .

**Tabelle 24:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\{[K@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]K_2\}_2 \cdot 16NH_3$  und  $\{[Rb@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]Rb_2\}_2 \cdot 16NH_3$ .

	$\{[K@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]K_2\}_2 \cdot 16NH_3$	$\{[Rb@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]Rb_2\}_2 \cdot 16NH_3$
Summenformel	$H_{88}K_6C_{20}N_{18}O_{10}$	$H_{88}Rb_6C_{20}N_{18}O_{10}$
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	975.63	1253.85
Kristallfarbe, Kristallform	farbloser Quader	farbloser Quader
Kristallsystem	monoklin	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)	$P2_1/c$ (Nr. 14)
$Z$	2	2
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	5.032	7.305
$\rho_{calc}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.270	1.571
$a$ [Å]	10.37560(10)	10.57090(10)
$b$ [Å]	10.24160(10)	10.33550(10)
$c$ [Å]	24.3151(2)	24.5908(2)
$\beta$ [°]	99.1300(10)	99.4180(10)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2551.05(4)	2650.47(4)
Röntgenquelle	CuK $_{\alpha}$ (Spiegelmonochromator)	CuK $_{\alpha}$ (Spiegelmonochromator)
Wellenlänge [Å]	0.71073	0.71073
Detektorabstand [mm]	55	55
$\omega$ -Inkrement [°]	0.5	0.5
$T$ [K]	123(2)	123(2)
$F(000)$	1056	1272
$T_{min}, T_{max}$	0.345, 0.546	0.517, 0.630
gemessene Reflexe	10367	58620
unabhängige Reflexe	4991	5324
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4617	5034
$R_{int}$	0.0204	0.0584
$\theta$ -Bereich [°] / Completeness	3.68 – 73.37 / 97.3	3.64 – 73.58 / 99.6
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.00319, 0.0766	0.0264, 0.0662
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0290, 0.0744	0.0249, 0.0650
GooF	1.023	1.024
Parameter / Restraints	420 / 1	420 / 0
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.785 / -0.267	0.601 / -0.593

### 2.5.3.3 Strukturbeschreibungen

Sämtliche Atome der beiden isostrukturellen Verbindungen  $\{[A@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]A_2\}_2 \cdot 16NH_3$  mit  $A = K, Rb$  sind auf der allgemeinen Lage  $4e$  der Raumgruppe  $P2_1/c$  angesiedelt, woraus sich die in Abbildung 30a und b dargestellten, asymmetrischen Einheiten ergeben. Die augenfällig identisch ausgerichteten Ammoniakmoleküle sind gar in ihren anisotropen Auslenkungsparametern sehr ähnlich, was die angenommene Isostrukturalität unterstreicht. In weiteren Abbildungen wird beispielhaft die Kaliumverbindung  $\{[K@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]K_2\}_2 \cdot 16NH_3$  präsentiert. In die Tabellen mit Atomabständen sind die entsprechenden Werte für die Rb-Verbindung mit aufgenommen.



**Abbildung 30:** a) und b) Asymmetrische Einheiten der isostrukturellen Verbindungen  $\{[A@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]A_2\}_2 \cdot 16NH_3$  mit  $A = K, Rb$ .

c) Aus dem in a) gezeigten, kristallographisch unabhängigen Atomsatz gebildetes Dimer  $\{[K@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]K_2\}_2 \cdot 16NH_3$ .

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 1-x, 1-y, 1-z.

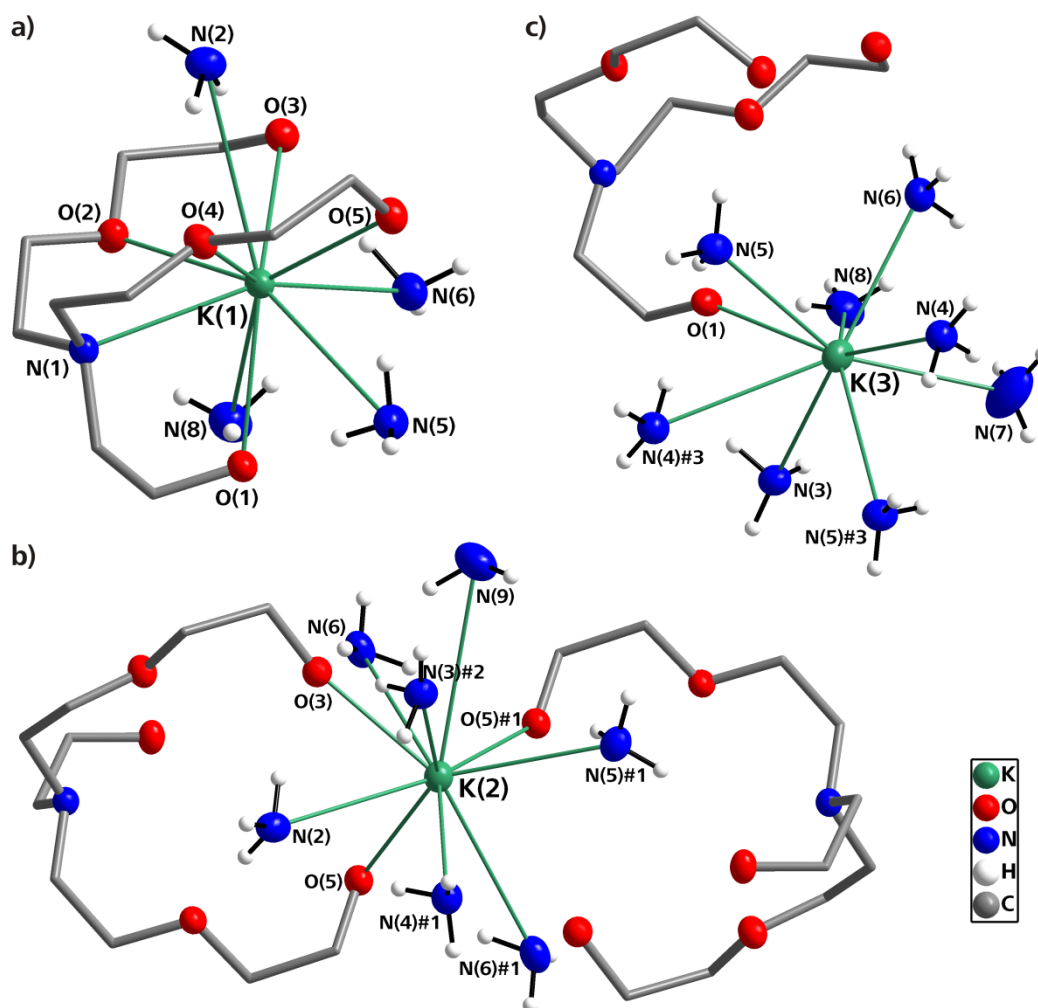
Das identische Anion beider Verbindungen kann als ein dreifach reaktiv gespaltenes [2.2.2]crypt-Molekül beschrieben werden. Das N-Atom N(6) eines Ammoniakmoleküls nimmt hierbei nahezu die Position des zweiten, vor der Aufspaltung zum [2.2.2]crypt gehörigen Stickstoffatoms ein. Das ehemals bzyklische Chelatreaenz weist die in einer Ringöffnung resultierenden Spaltungen jeweils an den Sauerstoffatomen O(1), O(3) und O(5) auf, welche infolgedessen eine formal negative, elektrische Ladung tragen (Abbildung 30a und b). Einhergehend damit weisen die besagten Sauerstoffatome einen mittleren Abstand zum jeweils benachbarten C-Atom von 1.380 Å auf. Im Vergleich dazu beläuft sich der gemittelte C–O-Abstand, der formal neutralen, mittelständigen O-Atome O(2) und O(4) für beide Titelverbindungen auf 1.424 Å. Das solchermaßen dreifach negativ geladene Anion ist in ein dichtes koordinatives Netz aus Kalium- bzw. Rubidiumkationen sowie Solvensmolekülen eingestrickt.

Im Einklang damit ist die koordinative Umgebung der Alkalimetallionen wiederum von Wechselwirkungen mit Sauerstoff- sowie Stickstoffatomen geprägt. Es ergeben sich Koordinationszahlen von 10 für K(1) sowie K(2) und 9 für K(3), die nochmals gesondert in Abbildung 31 veranschaulicht sind. Die zugehörigen Abstände sind in Tabelle 25 aufgeführt. Während das A(1)-Atom (mit A = K, Rb) im „Zentrum“ des geöffneten Chelatreaenzderivats lokalisiert ist, koordiniert das Alkalimetall A(3) mit deutlichem Abstand zum Anion an O(1). Die K(2)- bzw. Rb(2)-Atome hingegen verknüpfen jeweils zwei der  $\{[A@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]A_2\}_2$ -Einheiten zu einem Dimer, was sich auch in der allgemeinen Formeleinheit der Titelverbindungen widerspiegelt (Abbildung 30c).

**Tabelle 25:** Abstände in  $\{[A@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]A_2\}_2 \cdot 16NH_3$  mit A = K, Rb. Zugehörige Darstellung siehe Abbildung 31.

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 1–x, 1–y, 1–z; #2 1+x, y, z; #3 –x, 1–y, 1–z; #7 –x, 2–y, 1–z; #8 1–x, 2–y, 1–z

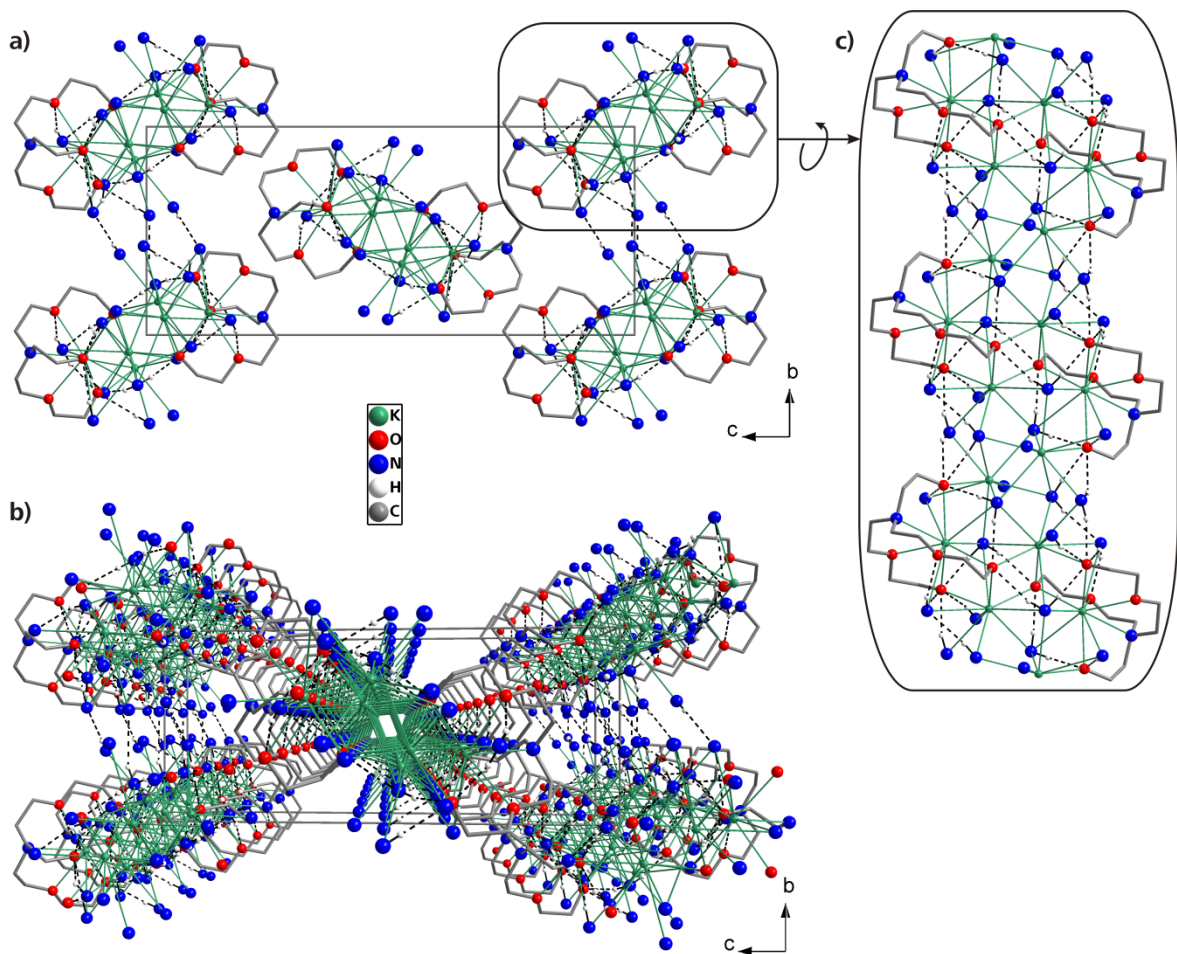
		K-Verbindung	Rb-Verbindung			K-Verbindung	Rb-Verbindung
Abstände A(1)	A(1)–O(1)	2.7092(10) Å	2.8134(16) Å	A(1)–N(1)	2.8765(11) Å	2.9706(18) Å	
	A(1)–O(2)	2.7657(11) Å	2.8635(16) Å	A(1)–N(2)	3.4117(14) Å	3.489(2) Å	
	A(1)–O(3)	2.8383(10) Å	2.9275(16) Å	A(1)–N(5)	3.3262(15) Å	3.363(2) Å	
	A(1)–O(4)	2.7756(10) Å	2.8744(15) Å	A(1)–N(6)	2.9544(14) Å	3.060(2) Å	
	A(1)–O(5)	2.8198(11) Å	2.9127(16) Å	A(1)–N(8)	3.8316(19) Å	3.790(3) Å	
Abstände A(2)	A(2)–O(3)	2.6848(11) Å	2.8189(16) Å	A(2)–N(4)#1/#8	3.0592(11) Å	3.155(2) Å	
	A(2)–O(5)	2.7650(11) Å	2.9340(16) Å	A(2)–N(5)#1/#8	3.0685(15) Å	3.190(2) Å	
	A(2)–O(5)#1/#8	2.7321(11) Å	2.8449(16) Å	A(2)–N(6)	3.5276(16) Å	3.571(3) Å	
	A(2)–N(2)	3.2765(15) Å	3.317(2) Å	A(2)–N(6)#1/#8	3.5692(17) Å	3.665(3) Å	
	A(2)–N(3)#2	3.1422(14) Å	3.219(2) Å	A(2)–N(9)	3.6784(18) Å	3.689(3) Å	
Abstände A(3)	A(3)–O(1)	2.6415(10) Å	2.7749(16) Å	A(3)–N(5)#3/#7	3.1948(14) Å	3.308(2) Å	
	A(3)–N(3)	2.9546(14) Å	3.045(2) Å	A(3)–N(6)	3.0677(14) Å	3.296(2) Å	
	A(3)–N(4)	3.0360(14) Å	3.165(2) Å	A(3)–N(7)	2.997(2) Å	3.115(3) Å	
	A(3)–N(4)#3/#7	3.3894(15) Å	3.464(2) Å	A(3)–N(8)	3.4132(19) Å	3.392(3) Å	
	A(3)–N(5)	3.1679(15) Å	3.364(3) Å				



**Abbildung 31:** Koordinative Umgebung der drei asymmetrischen  $K^+$ -Kationen der Verbindung  $\{[K@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]K_2\}_2 \cdot 16NH_3$ . Darstellung ohne Wasserstoffatome. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $1-x, 1-y, 1-z$ ; #2  $1+x, y, z$ ; #3  $-x, 1-y, 1-z$ .

Abbildung 32c zeigt wie die Dimere aus Abbildung 30c, welche je eine Formeleinheit der Titelverbindungen bilden, über K–N-Interaktionen sowie zahlreiche Wasserstoffbrücken zu Strängen zusammengefügt sind. Die Ammoniakmoleküle  $N(7)H_3$  sowie  $N(9)H_3$  vermitteln über weitere Wasserstoffbrücken zudem eine stabilisierende Verknüpfung zwischen jenen Strängen, woraus sich 2-dimensionale, entlang der *ab*-Ebene verlaufende Schichten formulieren lassen (Abbildung 32a und b). Zwischen diesen Schichten werden hingegen keinerlei elektrostatische Wechselwirkungen beobachtet. Die zugehörigen Werte für die aufgefundenen Wasserstoffbrücken sind Tabelle 26 zu entnehmen.





**Abbildung 32:** Packung der Dimere durch K–N-Wechselwirkungen sowie Wasserstoffbrücken. Nur jene H-Atome sind gezeigt, welche Wasserstoffbrücken vermitteln (siehe Text).

**Tabelle 26:** Wasserstoffbrücken in  $[A@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]A_2 \cdot 16NH_3$  mit  $A = K, Rb$ . Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 1-x, 1-y, 1-z; #2 1+x, y, z; #3 -x, 1-y, 1-z; #4 -1+x, y, z; #5 1-x, -y, 1-z; #6 -x, -y, 1-z; #7 -x, 2-y, 1-z; #8 1-x, 2-y, 1-z.

	K-Verbindung				Rb-Verbindung			
	Donor-Akzeptor	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	(DHA) [°]	Donor-Akzeptor	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	(DHA) [°]
Wasserstoffbrücken	N(2)–O(3)	2.08(2)	2.9949(18)	167.1(17)	N(2)–O(3)	2.09(3)	2.972(3)	163(3)
	N(2)–O(4)	2.38(2)	3.2011(17)	162.8(19)	N(2)–O(4)	2.42(3)	3.242(3)	160(3)
	N(3)–O(1)	2.49(3)	3.2288(17)	141(2)	N(3)–O(1)	2.59(4)	3.271(3)	140(3)
	N(3)–O(3)#4	2.14(2)	3.0133(17)	165.1(19)	N(3)–O(3)#4	2.16(4)	3.004(3)	164(3)
	N(4)–O(1)#3	2.11(3)	3.0387(17)	169(2)	N(4)–O(1)#7	2.11(4)	2.989(3)	173(3)
	N(4)–N(2)#1	2.36(2)	3.190(2)	163(2)	N(4)–N(2)#8	2.48(3)	3.241(3)	163(3)
	N(5)–O(1)	2.14(2)	2.9844(18)	160.6(19)	N(5)–O(1)	2.26(4)	3.057(3)	153(3)
	N(5)–O(5)	2.17(3)	3.0435(18)	167(2)	N(5)–O(5)	2.30(4)	3.055(3)	157(3)
	N(6)–O(5)#1	2.35(3)	3.2076(18)	166(2)	N(6)–O(5)#8	2.28(4)	3.155(3)	168(3)
	N(6)–N(9)#5	2.64(3)	3.422(2)	152(2)	N(6)–N(9)#1	2.57(3)	3.381(4)	159(3)
	N(6)–O(3)	2.05(2)	2.9778(18)	168(2)	N(6)–O(3)	2.19(4)	3.047(3)	162(4)
	N(7)–N(8)#6	2.55(4)	3.337(3)	172(2)	N(7)–N(8)#3	2.51(5)	3.359(5)	164(4)
	N(8)–O(1)	2.21(3)	3.134(2)	176(2)	N(8)–O(1)	2.29(4)	3.147(4)	167(4)
	N(9)–O(3)	2.34(3)	3.220(2)	165(3)	N(9)–O(3)	2.38(4)	3.198(4)	165(4)



## 2.5.4 [Rb@18-Krone-6]H<sub>2</sub>C=CHO · 2NH<sub>3</sub> – Ein Vinylalkoholat-Ammoniakat

### 2.5.4.1 Durchführung

Wie in Abschnitt III. 2.2 beschrieben, wurden zur *in situ*-Alkalimetallhydrogenacetylidarstellung 0.043 g (0.50 mmol) elementares Rubidium mitsamt 0.103 g (0.38 mmol) 18-Krone-6 in ein zuvor evakuiertes *Schlenk*-Gefäß eingewogen und darauf circa 25 ml flüssiges Ammoniak einkondensiert. Nach mehrtägiger Lagerung der blauen Lösung bei –40 °C wurde Acetylgas bis zum Farbumschlag von blau nach farblos eingeleitet. Nach weiteren drei Monaten kam es ungewollt (wohl infolge eines undichten Reaktionsgefäßes) zur starken Konzentrierung der Reaktionsmischung.

### 2.5.4.2 Röntgenographische Charakterisierung

Nach neun Monaten konnten inmitten eines weißen, pulvrigen Bodensatzes sehr wenige, kleine, farblose Quader isoliert und ein geeignetes Exemplar für eine Röntgenstrukturanalyse präpariert werden.

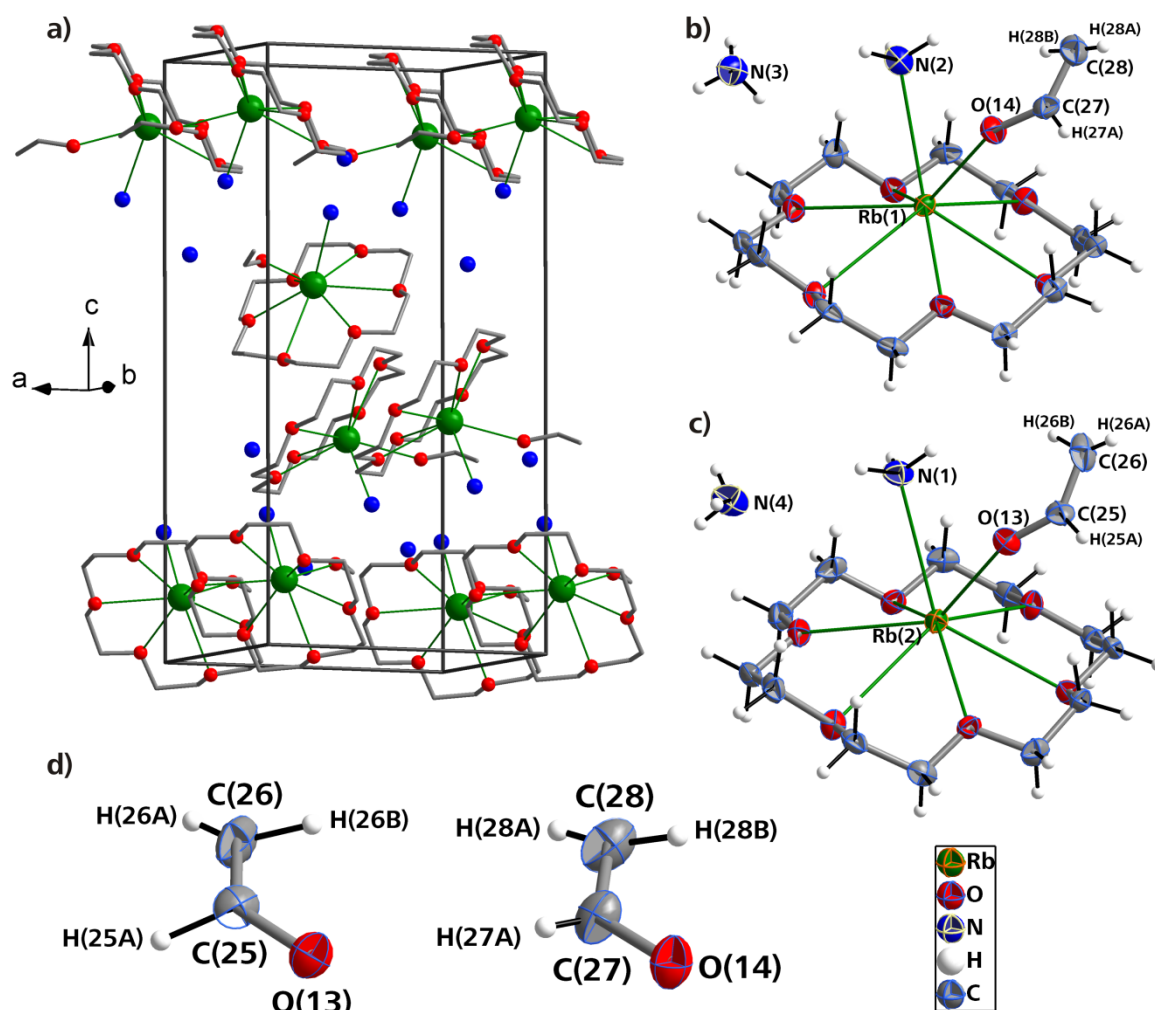
Nach Integration mit anschließender numerischer Absorptionskorrektur gelang die Lösung der Verbindung mittels *charge flipping*<sup>[44]</sup> in der nichtzentrosymmetrischen Raumgruppe *P2*<sub>1</sub>. Es ergaben sich eindeutig die Lagen von zwei Rubidiumatomen. Die Lagen der weiteren (Leicht-)Atome konnten anhand der Maxima einer sich anschließenden Differenzfouriersynthese lokalisiert und anisotrop verfeinert werden, wovon 28 Kohlenstoff-, vier Stickstoff- sowie vierzehn Sauerstoffatome betroffen waren. Alle Atome der symmetrisch unabhängigen Einheit besetzen die allgemeine Position *2a*. Die Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen der 18-Krone-6-Moleküle wurden mittels geeigneter Reitermodelle (HFIX) geometrisch konstruiert. Sämtliche Wasserstoffatome der vier asymmetrischen Ammoniakmoleküle konnten hingegen lokalisiert und isotrop verfeinert werden. Es wurde zudem eine Verfeinerung des Datensatzes unter Berücksichtigung racemischer Verzerrung in Betracht gezogen, jedoch ergab die Berechnung einer kleinen, zweiten Domäne mit 5-8 % eine Verschlechterung der charakteristischen Gütewerte, weshalb sie nicht in die Strukturlösung miteinbezogen wurde.

**Tabelle 27:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{Rb@18-Krone-6}]\text{H}_2\text{C=CHO} \cdot 2\text{NH}_3$ .

Summenformel	$\text{H}_{33}\text{Rb}_1\text{C}_{14}\text{N}_2\text{O}_7$
Formelmasse $[\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}]$	426.90
Kristallfarbe, Kristallform	farbloses Bruchstück eines großen Quaders
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1$ (Nr. 4)
$Z$	4
$\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	2.418
$\rho_{\text{calc}}$ $[\text{mg}/\text{m}^3]$	1.366
$a$ $[\text{\AA}]$	11.091(2)
$b$ $[\text{\AA}]$	8.6105(17)
$c$ $[\text{\AA}]$	21.739(4)
$\beta$ $^\circ$	90.19(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	2076.0(7)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[\text{mm}]$	60.0
$\varphi$ -Inkrement $^\circ$	1.0
$T$ $[\text{K}]$	123(2)
$F(000)$	896
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.5755, 0.6748
gemessene Reflexe	9179
unabhängige Reflexe	9179
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4361
$R_{\text{int}}$	0.0705
$\theta$ -Bereich $^\circ$ / Completeness	2.54 – 27.59 / 99.3
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.1007, 0.0985
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0436, 0.0789
GooF	0.536
Parameter / Restraints	483 / 1
Restelektronendichte $[\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.594 / –0.284

### 2.5.4.3 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]\text{H}_2\text{C}=\text{CHO} \cdot 2\text{NH}_3$  setzt sich aus zwei kristallographisch unabhängigen Atomsätzen der angegebenen Formeleinheit zusammen, welche wiederum je zweimal pro Elementarzelle (Abbildung 33a) auffindbar sind.



**Abbildung 33:** a) Elementarzelle von  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]\text{H}_2\text{C}=\text{CHO} \cdot 2\text{NH}_3$  mitsamt angrenzenden Baugruppen; Darstellung ohne Wasserstoffatome.

b) und c) zeigen die kristallographisch unabhängigen Baugruppen um Rb(1) und Rb(2).

d) Vergrößerte Abbildung der beiden bereits in b und c dargestellten, kristallographisch unabhängigen Vinylalkoholat-Anionen  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHO}^-$ .

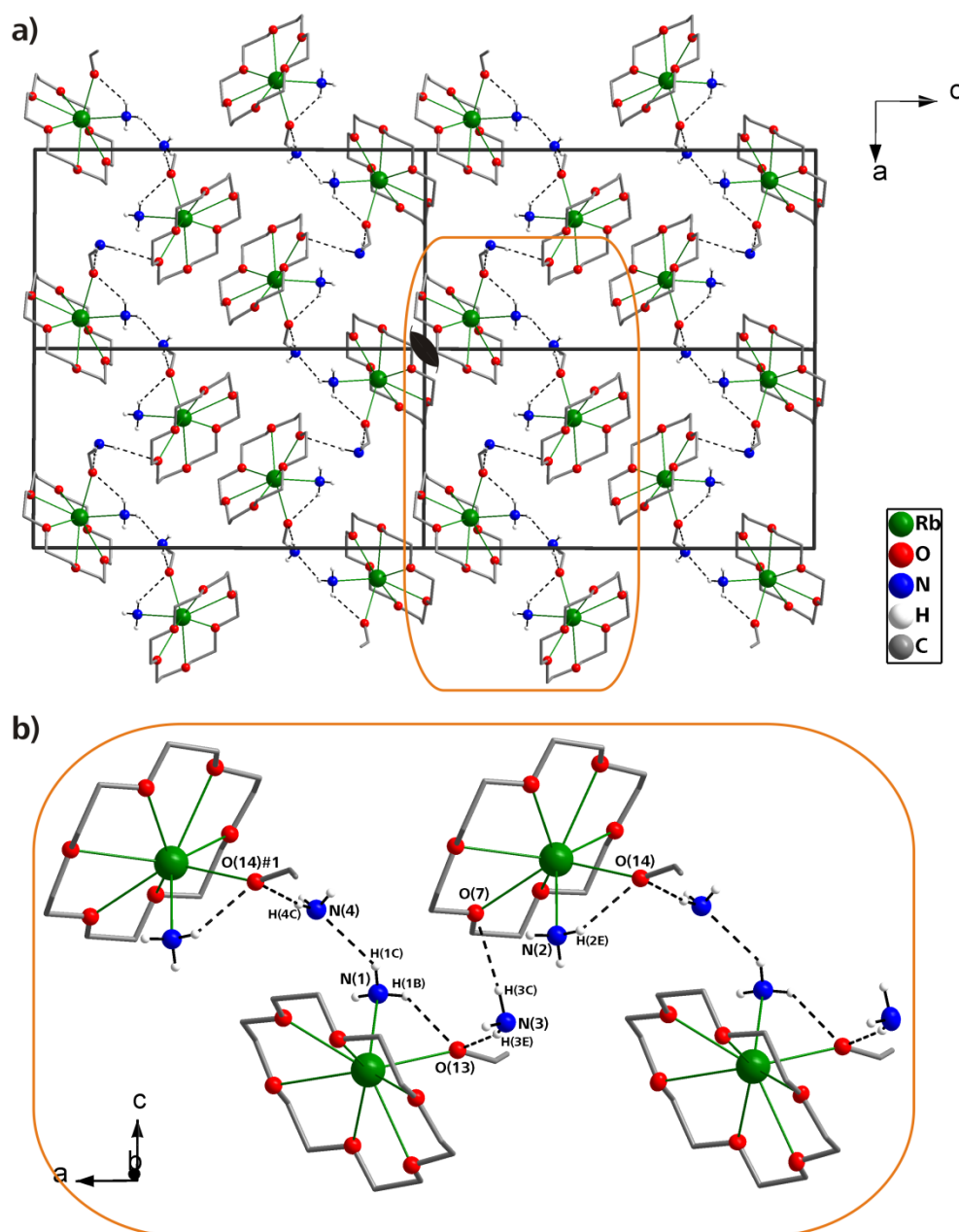
b bis d: Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 28:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]\text{H}_2\text{C}=\text{CHO} \cdot 2\text{NH}_3$ .

Ab- stände	Rb(1)–N(2)	3.062(6) Å	Rb(2)–N(1)	3.078(6) Å	C(25)–C(26)	1.332(13) Å
	C(27)–C(28)	1.337(14) Å	C(25)–O(13)	1.278(9) Å	C(27)–O(14)	1.281(10) Å
Winkel	O(13)–C(25)–C(26)	129.4(9)°	H(25A)–C(25)–C(26)	115(3)°		
	O(14)–C(27)–C(28)	128.7(10)°	H(27A)–C(27)–C(28)	120(7)°		

Das einfach negativ geladene Vinylalkoholat-Anion  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHO}^-$  stellt das Anion des Ionenkristalls dar. Dieses Alken mit deprotonierter Alkoholgruppe tritt in zwei kristallographisch unabhängigen Molekülen auf, welche in Abbildung 33d dargestellt sind. Die drei Wasserstoffatome eines jeden Anions konnten als Elektronendichtemaxima aufgefunden und isotrop verfeinert werden. Die Vinylalkoholate weisen indes eine nahezu planare Molekülgestalt auf, was die Annahme der  $\text{sp}^2$ -

Hybridisierung der Kohlenstoffatome bekräftigt. Einzig H(28B) zeigt eine geringfügige Abweichung von einer entsprechenden idealen, geometrischen Umgebung von C(28). C–C-Abstände von 1.332(13) und 1.337(14) Å sowie O–C–C-Winkel von 129.4(9) und 128.7(10)° sprechen hingegen nahezu unzweifelhaft für das postulierte Ethenolatanion. Selbst die O–C-Abstände innerhalb des Ethenolations sind mit 1.278(9) und 1.281(10) Å verkürzt. Vergleichswerte der einzigen, bisher kristallographisch charakterisierten Verbindung, die das  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHO}^-$ -Anion enthält, belaufen sich auf einen C–C-Abstand von 1.303(13) Å, einen O–C-Abstand von 1.330(11) Å sowie einen Winkel O–C–C von 125.1(10)° ([ $(\text{Et}_8\text{-calix-pyrrol})(\text{Et}_2\text{O})\text{Sm}\{\text{Li}(\text{thf})_2\}_2\{\text{Li}(\text{thf})_2\}(\mu_3\text{-(OCHCH}_2\text{)}(\text{Et}_2\text{O})_{1.5})$ ]<sup>[87]</sup>).



**Abbildung 34:** a) Packung der  $[\text{Rb@18-Krone-6}]\text{H}_2\text{C}=\text{CHO} \cdot 2\text{NH}_3$ -Baueinheiten in der gleichnamigen Verbindung im Blick entlang der kristallographischen [010]-Richtung.

b) vergrößert einen Ausschnitt aus a, in dem ein vier Baueinheiten langer Ausschnitt der Stränge im Detail dargestellt ist.

Es sind lediglich die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle dargestellt. In a ist beispielhaft der Verlauf der 2<sub>1</sub>-Schraubenachse mittels des entsprechenden Symbols gekennzeichnet.

Der bekannte  $[\text{Rb@18-Krone-6}]^+$ -Kationenkomplex fungiert als Gegenion zu  $\text{H}_2\text{C=CHO}^-$ . Das darin enthaltene Alkalimetallatom offenbart eine Auslenkung von 0.9955(17) Å für Rb(1) bzw. von 0.9963(17) Å für Rb(2) aus der jeweiligen Kronenetherebene (Abbildung 33b und c).

Die Packung der Verbindung lässt sich als eine Anordnung der  $[\text{Rb@18-Krone-6}]\text{H}_2\text{C=CHO}$ -Einheiten entlang der  $2_1$ -Schraubenachsen der Raumgruppe  $P2_1$  beschreiben (Abbildung 34a). Erst unter Berücksichtigung von  $\text{N-H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken können Wechselwirkungen zwischen diesen Baugruppen beschrieben werden. Dabei sorgen die nicht an Rubidium koordinierenden, als Kristallammoniak zu bezeichnenden  $\text{NH}_3$ -Moleküle N(3)H<sub>3</sub> und N(4)H<sub>3</sub> für eine Verknüpfung der beiden kristallographisch unabhängigen Baueinheiten aus Abbildung 33b und c, was wiederum in Abbildung 34b illustriert ist. Die solchermaßen über Wasserstoffbrücken verbundenen Baueinheiten verlaufen entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung und weisen indes keinerlei direkte Interaktionen mit benachbarten Strängen auf (Abbildung 34). Zudem können  $\text{N-H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken innerhalb der  $[\text{Rb@18-Krone-6}]\text{H}_2\text{C=CHO} \cdot 2\text{NH}_3$ -Einheiten beobachtet werden. Sämtliche ermittelten Wasserstoffbrücken sind in folgender Tabelle 29 aufgeführt.

**Tabelle 29:** Wasserstoffbrücken in  $[\text{Rb@18-Krone-6}]\text{H}_2\text{C=CHO} \cdot 2\text{NH}_3$ .  
Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 1+x, y, z.

	D–H $\cdots$ A	d(H $\cdots$ A) [Å]	d(D $\cdots$ A) [Å]	(DHA) [°]
Wasserstoffbrücken	N(1)–H(1B)–O(13)	2.70	3.062(8)	105.8
	N(1)–H(1C)–N(4)	2.71	3.470(11)	143.4
	N(2)–H(2E)–O(14)	2.72	3.050(8)	103.3
	N(3)–H(3C)–O(7)	2.58(8)	3.449(10)	153(7)
	N(3)–H(3E)–O(13)	2.43(9)	3.202(11)	164(8)
	N(4)–H(4C)–O(14)#1	2.47(12)	3.218(12)	168(12)

## 2.5.5 [18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> – Ein Acetylen enthaltendes Cokristallisat

### 2.5.5.1 Durchführung

Circa 30 ml Ammoniak wurden in ein zuvor mit 0.039 g (1.00 mmol) elementarem Kalium und 0.264 g (1.00 mmol) 18-Krone-6 beschicktes Reaktionsgefäß kondensiert. Nach einer Woche Lagerung bei –40 °C, in der die möglichst vollständige Solvation des Alkalimetalls abgewartet wurde, wurde überschüssiges Acetylen bis hin zum „Farbumschlag“ von blau nach farblos eingeleitet.

Einige Tage darauf ließ sich eine hellgelbliche Lösung mit weißem Bodensatz beobachten. Bereits einen Monat später zeigte der Reaktionsansatz eine sichtbare Kristallbildung im Bodensatz (farblose Kristallite).

### 2.5.5.2 Röntgenographische Charakterisierung

Nach weiteren neun Monaten konnte aus vielen aus dem Bodensatz entnommenen, stark verwachsenen, farblosen Kristallen ein geeignetes Exemplar einer Röntgenstrukturanalyse an der IPDS I unterzogen werden. Der erhaltene Datensatz offenbarte zwar das zugrundeliegende Strukturmotiv, jedoch verfeinerten die Werte nicht zu hinreichender Güte.

Daher wurden nach weiteren sechs Monaten Anstrengungen unternommen, unter Einsatz der Oxford Diffraction SuperNova zu einem Datensatz deutlich höherer Qualität zu gelangen. Die von der Wand genommenen, farblosen Kristalle erwiesen sich unter dem Mikroskop als verwachsene, zum Teil äußerst große, farblose Würfel, welche bestmöglich getrennt, zerkleinert und für die Einkristallstrukturanalyse präpariert wurden. Der bestens indizierbare Kristall wurde daraufhin gemessen. Im gleichen Ansatz wurden auch große, stark verwachsene, farblose Nadeln aufgefunden, die sich als H<sub>2</sub>C=CH–(O–CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>–O–CH=CH<sub>2</sub> herausstellten (III. 2.5.1).

Nach analytischer Absorptionskorrektur<sup>[39]</sup> konnte die Verbindung in der trigonalen Raumgruppe *R*–3 gelöst werden. Alle Nichtwasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert. Es resultierten drei Kohlenstoff- und zwei Sauerstoffatome sowie ein Stickstoffatom, welche unter teilweiser Anwendung von Symmetrieoperationen ein fehlgeordnetes 18-Krone-6-, ein Ammoniak- sowie ein Acetylenmolekül generieren. Diese wurden durch Wasserstoffatome komplettiert, wovon sechs als Maxima der Fourierkarte entnommen werden konnten und zwei (H(3AA), H(3AB)) per HFIX-Befehl<sup>[43]</sup> konstruiert wurden. Bis auf die geometrisch konstruierten H-Atome wurden allesamt isotrop verfeinert. Das erwähnte, fehlgeordnete Kronenethermolekül setzt sich einerseits aus O(1) mit 82.8 % sowie aus C(3) mit 83.5 % und andererseits aus O(1A) sowie C(3A) mit entsprechenden Besetzungswahrscheinlichkeiten von 17.2 und 16.5 % zusammen.

---

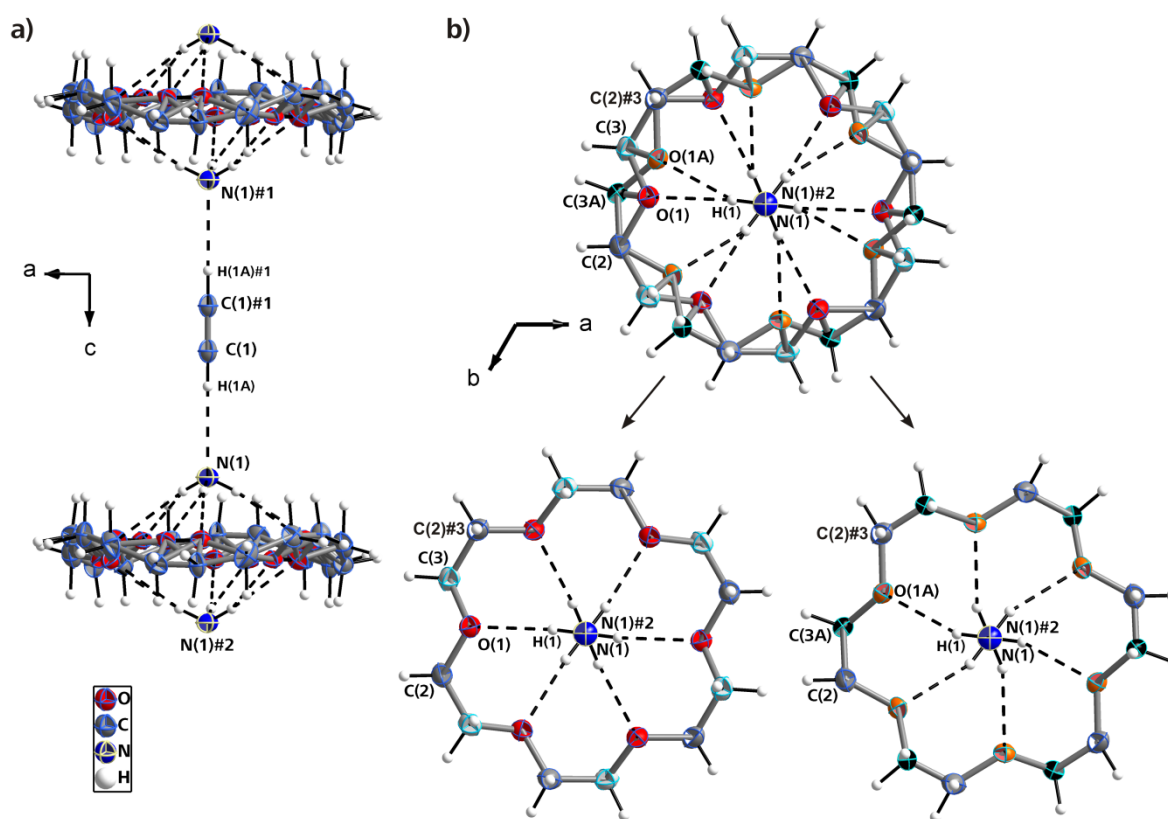
**Tabelle 30:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von [18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Summenformel	H <sub>32</sub> C <sub>14</sub> N <sub>2</sub> O <sub>6</sub>
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	324.42
Kristallfarbe, Kristallform	farblose Quader
Kristallsystem	trigonal
Raumgruppe	<i>R</i> –3 (Nr. 148)
<i>Z</i>	3
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	0.730
$\rho_{\text{calc}}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.140
<i>a</i> [Å]	11.8915(1)
<i>c</i> [Å]	11.5736(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	1417.33(3)
Röntgenquelle	CuK $\alpha$ (Spiegelmonochromator)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	55
$\omega$ -Inkrement [°]	0.5
<i>T</i> [K]	123(2)
F(000)	534
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.798, 0.841
gemessene Reflexe	5835
unabhängige Reflexe	640
Reflexe mit <i>I</i> > 2σ( <i>I</i> )	598
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0315
$\theta$ -Bereich [°] / Completeness	5.75 – 73.34 / 99.7
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0373, 0.0945
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( <i>F</i> <sup>2</sup> > 2σ( <i>F</i> <sup>2</sup> ))	0.0352, 0.0915
Goof	1.078
Parameter / Restraints	76 / 0
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.219 / –0.180

### 2.5.5.3 Strukturbeschreibung

[18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> kristallisiert in der trigonalen Raumgruppe *R*-3, in der die beiden Nichtwasserstoffatome C(1) und N(1) die spezielle Lage 6c einnehmen, während die restlichen Atome auf den allgemeinen Lagen 18f lokalisiert sind. Durch Anwendung von Symmetrieeoperationen entstehen eine [18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Einheit sowie Acetylen, welche das Cokristallat aufbauen und sich in der Summenformel der Verbindung ausdrücken.

Das Acetylenmolekül besitzt einen intramolekularen C–C-Abstand von 1.183(4) Å, der etwas länger als im reinen Acetylenammoniakat C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> · NH<sub>3</sub><sup>[88]</sup> ist, in dem der C–C-Abstand 1.159(3) Å beträgt. Im Vergleich zu reinem Acetylen (1.205 Å<sup>[64]</sup>) ist er jedoch geringfügig verkürzt. Mit C–C–H-Winkeln von 180° entspricht die Molekülgeometrie von C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> in der Titelverbindung exakt der zu erwartenden, linearen Teilchengestalt, welche jedoch nicht zuletzt aufgrund der Position der beteiligten Atome auf speziellen Lagen erzwungen ist.



**Abbildung 35:** a) Der Ausschnitt aus der Kristallstruktur von [18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> zeigt die Verknüpfung des Acetylenmoleküls über Wasserstoffbrücken mit [18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]-Einheiten.

b) Lagefehlordnungsmodell des Kronenethers. Siehe dazu auch die Beschreibung der röntgenographischen Charakterisierung in III. 2.5.5.2.

Die fehlgeordneten Atome sind in b zur besseren Unterscheidung in aufgehellter und / oder verdunkelter Kennfarbe der jeweiligen Atomsorte dargestellt.

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1  $4/3+x, 2/3-y, -1/3-z$ ; #2  $4/3+x, 2/3-y, 2/3-z$ ; #3  $1/3-y+x, -1/3+x, 2/3-z$ .

**Tabelle 31:** Ausgewählte Abstände in [18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>C<sub>2</sub>H<sub>2</sub>.

Symmetrieeoperationen siehe Bildunterschrift von Abbildung 35.

Abstände	C(1)–C(1)#1	1.183(4) Å	C(1)–H(1A)	0.923(3) Å	O(1)–C(2)	1.4203(14) Å
	O(1)–C(3)	1.4165(18) Å	O(1A)–C(2)#3	1.448(5) Å	O(1A)–C(3A)	1.422(8) Å
	C(2)#3–C(3)	1.4676(17) Å	C(2)–C(3A)	1.301(6) Å		



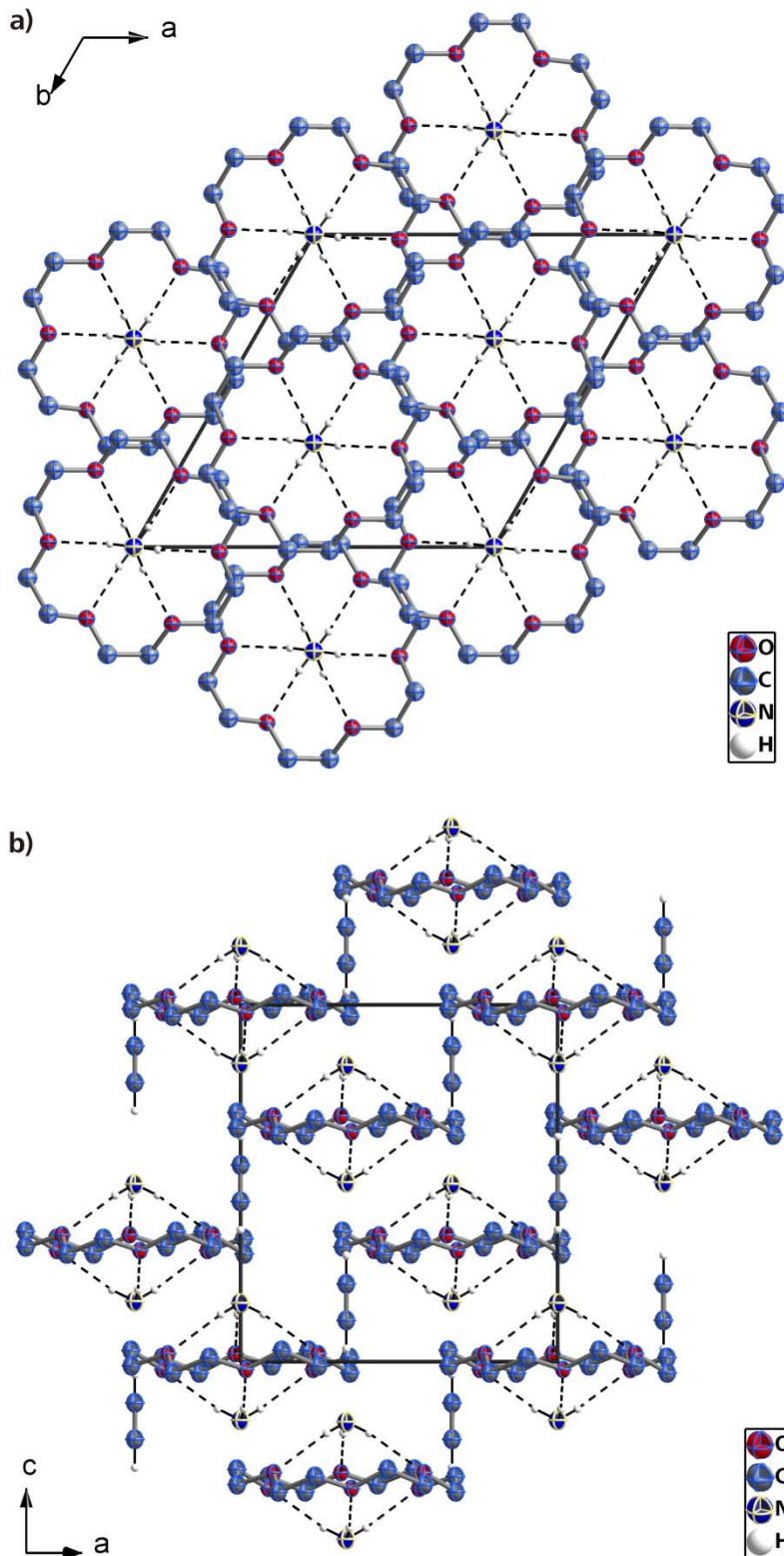
Das fehlgeordnete Kronenethermolekül wird von zwei  $\text{NH}_3$ -Molekülen über Wasserstoffbrücken koordiniert, welche ober- und unterhalb der Kronenetherebene positioniert sind (Abbildung 35a und Tabelle 32) und dadurch eine  $[\text{18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]$ -Einheit bilden. Das entsprechende, in Abbildung 35b gezeigte Fehlorderungsmodell des Chelatmoleküls erscheint bis auf den etwas geringen  $\text{C}(2)\text{--C}(3\text{A})$ -Abstand von  $1.301(6)$  Å des kleineren Anteils an der Lagefehlordnung sinnvoll. Indes weisen die mit den Sauerstoffatomen des Kronenethermoleküls wechselwirkenden Wasserstoffatome des  $\text{NH}_3$ -Moleküls – bedingt durch dessen „gemittelte“ Lage mit möglichst kurzen Abständen zu beiden Sauerstoffatomen  $\text{O}(1)$  und  $\text{O}(1\text{A})$  – keine Zeichen von Fehlordnung auf.

Neben den eben erwähnten klassischen  $\text{N--H}\cdots\text{O}$ -Wasserstoffbrücken kommt es zur Ausbildung einer weiteren solcher, wegen seiner Stärke als elektrostatisch einzustufender Wechselwirkung in  $[\text{18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{H}_2$ . Die aufgrund der hohen Elektronendichte im Acetylenmolekül positivierten Wasserstoffatome  $\text{H}(1\text{A})$  treten mit dem freien Elektronenpaar des Ammoniakmoleküls in Wechselwirkung (Abbildung 35). Diese mittelstarke Wasserstoffbrücke ist offensichtlich essentiell, um das flüchtige Acetylen in einem Cokristall zu stabilisieren, in dem keinerlei ionische Spezies vorhanden sind. Dieselben Beobachtungen konnte auch *Boese* in verschiedenen Acetylen-Cokristallisaten anstellen. So sorgen die ausgebildeten Wasserstoffbrücken zur Ausprägung 1-dimensionaler Stränge ( $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{NH}_3^{[88]}$ ), 2-dimensionaler Schichten ( $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot \text{DMSO}^{[89]}$ ) sowie 3-dimensionaler Netzwerke ( $\text{C}_2\text{H}_2 \cdot (\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{O}(1:2)^{[89]}$ ).

Die solchermaßen gebildeten, 1-dimensional-unendlichen  $[\text{18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{H}_2$ -Stränge verlaufen entlang der kristallographischen  $c$ -Achse (Abbildung 36a). Diese Stränge weisen keinerlei identifizierbaren, gerichteten Kontakte untereinander auf und verlaufen parallel zueinander – dabei geringfügig ineinandergeschoben und um ein Drittel der Länge der  $c$ -Achse zueinander versetzt (Abbildung 36b).

**Tabelle 32:** Wasserstoffbrücken in  $[\text{18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{H}_2$ .

	<b>D–H<math>\cdots</math>A</b>	<b>d(H<math>\cdots</math>A) [Å]</b>	<b>d(D<math>\cdots</math>A) [Å]</b>	<b>(DHA) [°]</b>
Wasserstoffbrücken	<b>N(1)–H(1)–O(1)</b>	2.40(1)	3.2705(12)	171.0(13)
	<b>N(1)–H(1)–O(1A)</b>	2.43(1)	3.267(2)	159.6(13)
	<b>C(1)–H(1A)–N(1)</b>	2.37(2)	3.294(2)	180



**Abbildung 36:** Packung der 1-dimensionalen Stränge in der Kristallstruktur in  $[18\text{-Krone-}6(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{H}_2$ , welche entlang der  $c$ -Achse verlaufen.

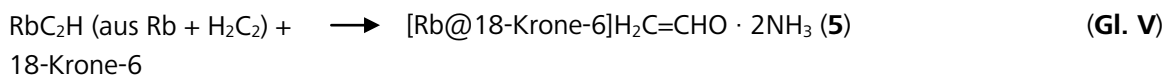
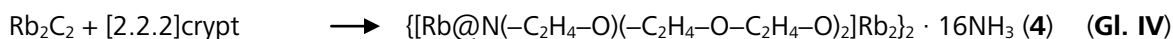
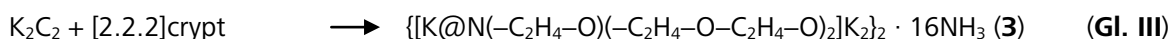
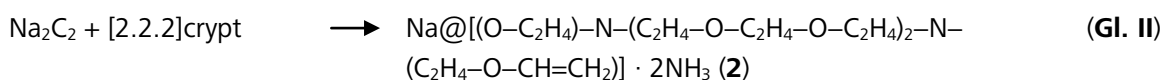
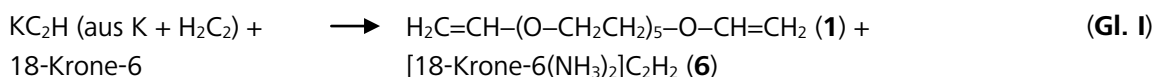
Die in Abb. **a** zu vermutenden Überschneidungen sind der Darstellung geschuldet, denn die Stränge zeigen aufgrund einer Versetzung um jeweils ein Drittel der Länge der  $c$ -Achse (bezogen auf die benachbarten Stränge, siehe Abb. **b**) keine gerichtete Wechselwirkung untereinander.

Zur besseren Übersichtlichkeit ist das Kronenethermolekül in nur einer der beiden zur gesamten Fehlordnung stammenden Ausrichtungen gezeigt. Es sind lediglich die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle dargestellt.

### 2.5.6 Diskussion

Zusammenfassend lassen sich die in diesem Abschnitt III. 2.5 beschriebenen Verbindungen als serendipitäre Produkte bezeichnen, welche bei Untersuchungen von Alkalimetallhydrogenacetylid/Chelatreaenz-Lösungen und Dialkalimetallacetylidlösungen aufgetreten sind. Gleichwohl können diese zum Teil neuartigen, in flüssigem Ammoniak erhaltenen Verbindungen zu Erkenntnissen hinsichtlich des Reaktionsverhaltens von Acetylen bzw. seiner deprotonierten ionischen Spezies einerseits sowie der Anfälligkeit von Chelatreaenzmolekülen gegenüber Ringöffnung und Spaltung andererseits beitragen.

Der besseren Übersichtlichkeit halber wie auch zur schnelleren Orientierung innerhalb dieser Diskussion seien die bereits beschriebenen Reaktionswege an dieser Stelle in Form von Reaktionsgleichungen zusammengefasst. Diese sollen nicht als stöchiometrisch korrekte Reaktionsgleichungen, sondern vielmehr als Auflistung der Edukte sowie der erhaltenen Produkte aufgefasst werden. Sämtliche Reaktionen haben in flüssigem Ammoniak bei tiefen Temperaturen (–40, –75 °C) stattgefunden.

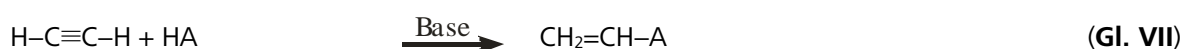


Die jeweils in der Summe stattgefundenene Reaktion resultiert in den Gleichungen II–IV in einer reduktiven Spaltung der Chelatreaenzen. Auch bei Verbindung **1** ergibt sich das Reaktionsprodukt durch Aufspaltung von 18-Krone-6. Vermutlich handelt sich in diesen Fällen jedoch nicht um eine vom Alkalimetall vermittelte Reduktion, sondern vielmehr um eine durch nukleophile Addition der Acetylenpezies stattgefundenene Ringöffnung, womit sich die Frage nach einem denkbaren Reaktionsmechanismus stellt. Für solch eine Rolle des Acetylen- bzw. Hydrogenacetylidmoleküls bei der Spaltung der Chelatmoleküle sprechen zunächst einige Überlegungen:

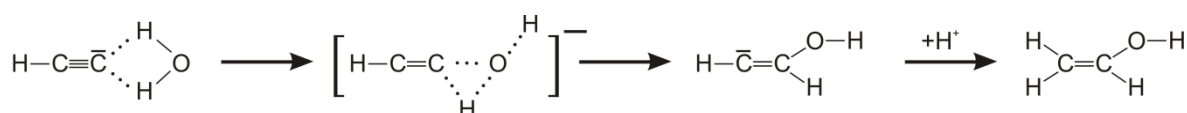
- Obwohl am Arbeitskreis *Korber* bereits Beispiele für auskristallisierte Chelatreaenzfragmente existieren, sind diese doch eher die Ausnahme und nicht in größerer Anzahl aufzufinden, obschon der Einsatz von Chelatliganden mittlerweile zum „Standardrepertoire“ der in dieser Gruppe stattfindenden Chemie zu zählen ist. Zu nennen seien in diesem Zusammenhang die Verbindungen  $\text{K}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{NH}_3$ ,<sup>[34]</sup>  $\text{K}_2(\text{C}_8\text{H}_{16}\text{O}_5) \cdot \text{NH}_3$ ,<sup>[ 90 ]</sup>  $\text{Rb}_3\text{Cs}_2[\text{P}(\text{C}_6\text{H}_6)_3(\text{O})][\text{C}_8\text{O}_5\text{H}_{16}] \cdot 6\text{NH}_3$ <sup>[91]</sup> und  $\text{Rb}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{O}_2) \cdot 2\text{NH}_3$ <sup>[91]</sup>.
- Bei einem überdurchschnittlich großen Teil der im Rahmen von Kapitel III. 2 durchgeführten Untersuchungen sind Verbindungen mit Chelatreaenzderivaten entstanden, wofür eine „katalytische“ Wirkung oder eine direkte nukleophile Addition von Acetylen oder Hydrogenacetylid verantwortlich erscheinen.
- Gerade bei den Reaktionen II–IV, in welchen ein reduziertes, anionisches Chelatreaenzderivat resultierte, wurden keine elementaren Alkalimetalle, sondern binäre Dialkalimetallacetylide eingesetzt, deren Reduktionskraft als sehr gering einzustufen ist.

- In den Ansätzen mit *in situ* generiertem Hydrogenacetylid (Reaktionen I und V) wurde Acetylen im Überschuss eingesetzt, so dass das jeweilige Alkalimetall als vollständig abreagiert betrachtet werden kann. Eine mögliche Bestätigung hierfür (sowie der vollständigen Acetylensättigung des Lösungsmittels Ammoniak) liefert die Bildung des Cokristallisats **6**.

Die nukleophile Addition an Acetylen bzw. allgemein an Alkine ist bekannt. Der klassische Reaktionsweg lässt sich nur unter drastischen Bedingungen (hohe Temperatur und Druck, stark basischer Katalysator) umsetzen.<sup>[92,93]</sup> Modernere Methoden verwenden superbasische, katalytische Systeme in einem stark polaren Lösungsmittel, beispielsweise einem Alkalimetall-Dimethylsulfoxid-System KOH/DMSO.<sup>[94]</sup> Hier seien die allgemeine Gleichung für die basenkatalysierte nukleophile Addition an Acetylen (Vinylisierung, Gleichung VII) sowie ein allgemeiner Mechanismus (Abbildung 37) nach *Trofimov*<sup>[95]</sup> formuliert.



(mit HA = Nukleophil, z.B. Alkohol)



**Abbildung 37:** Angenommener Mechanismus für die nukleophile Addition von Wasser an Hydrogenacetylid. Die angestrebte Reaktion erfordert zunächst, dass die Acetylenpezies in einfach deprotonierter Form als Hydrogenacetylid  $\text{C}_2\text{H}^-$  vorliegt, was durch zweifache, intermediäre H-Komplexierung geschieht. Über eine instabile Zwischenstufe entsteht alsdann ein Hydroxyethinid, welches zum Vinylethanol protoniert wird. Anstatt des Wassermoleküls kann beispielsweise auch ein Alkohol- oder Ethermolekül als Nukleophil wirken (verändert nach *Trofimov*<sup>[95]</sup>).

Es wird davon ausgegangen, dass die im Fall der Gleichungen I–VI reagierte Acetylenpezies  $\text{C}_2\text{H}^-$  ist, welches entweder *in situ* generiert wurde oder durch Protonierung von  $\text{C}_2^{2-}$  entstanden ist (siehe hierzu auch III. 2.6). Für die nötige Koordination des Hydrogenacetylidions sowie möglicher Zwischenstufen durch eine elektrophile Spezies, die in Abbildung 37 von den H-Atomen des Wassermoleküls ausgeht, könnten im Medium des flüssigen Ammoniaks die H-Atome der  $\text{NH}_3$ -Moleküle verantwortlich sein.

Die in den Produkten **1**, **2** und **5** erhaltenen terminalen Alkenfunktionen erscheinen über den in Abbildung 37 gezeigten Mechanismus (mit dem Sauerstoffatom eines Chelatliganden als Nukleophil) plausibel. Wie hieraus die ionischen Spezies **2**, **3** und **4** mit terminalen, negativ geladenen Sauerstoffatomen entstehen können, und wie die zweite Vinylfunktion in **1** zustande kommt, muss spekulativ beantwortet werden. Möglicherweise kann eine Reversibilität der nukleophilen Addition des entsprechenden Chelatliganden an das Hydrogenacetylid eine Erklärung geben.

Einen solchen Mechanismus vorausgesetzt, wirft die Frage nach der Rolle der Solvensmoleküle  $\text{NH}_3$  als Nukleophil auf. Offenbar eignen sich die gelöst vorliegenden Chelatreaagenzien 18-Krone-6 und [2.2.2]crypt unter den vorhandenen Bedingungen jedoch besser als Nukleophil als das Ammoniakmolekül, welches in deutlichem Überschuss vorhanden ist und durchaus ein aktives Nukleophil darstellt.

Anschließend sollen die einzelnen Verbindungen in Kürze in die bestehende Literaturlage eingeordnet sowie der dazu führende, jeweilige Reaktionsweg diskutiert werden.

### $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_5-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$ (**1**)

3,6,9,12,15,18-Hexaoxa-1,19-eicosadien ist bereits vor mehreren Jahrzehnten mehrfach als Haupt- oder Nebenprodukt in Erscheinung getreten. So gelang es, Pentaethylenglykol  $\text{HO}-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5-\text{H}$  bei erhöhten Temperaturen mit Acetylen zur Reaktion zu bringen und den Oligoethylenglykoldivinylether **1** zu erhalten.<sup>[96]</sup> Über einen anderen Reaktionsweg konnte **1** ausgehend von entsprechenden Monovinylethern durch intermolekulare Dehydrierung bei Raumtemperatur synthetisiert werden.<sup>[97]</sup> In denselben Publikationen konnten allerdings auch basenkatalysierte Hydrolyse und Eliminierungsreaktionen der oligomeren Ethylenglykole zu kurzkettigeren Spaltprodukten beobachtet werden. Zudem konnten weitere Produkte  $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-(\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_2)_n-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$  mit verschiedensten Kettenlängen  $n$  dargestellt und NMR-spektroskopisch charakterisiert werden.<sup>[96,94]</sup>

Hinsichtlich des Reaktionsmechanismus des im Rahmen dieser Arbeit nach Gleichung I in flüssigem Ammoniak erhaltenen Oligoethylenglykoldivinylethers erscheint ein ähnlich Abbildung 37 ablaufender Reaktionsfortgang, bei dem ein Sauerstoffatom des Kronenethermoleküls als Nukleophil angreift, als wahrscheinlich.

Festzuhalten bleibt, dass es gelungen ist, 3,6,9,12,15,18-Hexaoxa-1,19-eicosadien (**1**) – welches bereits verschiedentlich dargestellt<sup>[94,96,98]</sup> wurde, jedoch lediglich mittels NMR detektiert werden konnte – erstmals (in großen Mengen) in flüssigem Ammoniak zu synthetisieren, zur Kristallisation zu bringen und eine röntgenographische Charakterisierung vorzunehmen. Es bleibt offen, welche weiteren 18-Krone-6-Hydrolysespezies und Produkte von nukleophilen Additionsreaktionen mit Acetylen in der Reaktionsmischung vorhanden sind.

### $\text{Na}@[ (\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_2-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2) ] \cdot 2\text{NH}_3$ (**2**)

Bisher wurde in nur einer Veröffentlichung über die protonierte Spezies  $[(\text{H}-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_4)_2-\text{N}-(\text{C}_2\text{H}_4-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2)]$  berichtet, welche NMR-spektroskopisch charakterisiert werden konnte.<sup>[99]</sup> Das Natriumsalz-Ammoniakat dieses 1,4,10,13-Tetraoxa-16-[2-(2-propen-1-yloxy)ethyl]-7,16-diazacyclooktadekan-7-ethanols, stellt damit den ersten Einkristall sowie die erste Röntgenstrukturanalyse dieses [2.2.2]cryptand-Derivats dar.

Formal handelt es sich bei der abgelaufenen Reaktion nach Gl. 2 um eine Reduktion eines [2.2.2]crypt-Moleküls. Auch hier erscheint ein Mechanismus der nukleophilen Addition von Acetylen als wahrscheinlich, wenn auch mit diesem nicht vollständig erklärt werden kann, wie es zur negativen Ladung am Sauerstoffatom kommt. Desgleichen bleibt der Weg zur Bildung einer terminalen Alkenfunktion (analog zu Verbindung **1**) offen.

Darüber hinaus gibt das in **2** enthaltene Kation  $\text{Na}^+$  einen eindeutigen Hinweis auf die Löslichkeit des binären, stets als schwer- bis unlöslich angenommenen Dialkalimetallacetylids  $\text{Na}_2\text{C}_2$  in flüssigem Ammoniak. Es ist denkbar, dass analog den in III. 2.2 und III. 2.3 auskristallisierten Acetylid- und Hydrogenacetylidammoniakaten auch in der Reaktionsmischung von Gl. 2 (vermutlich farblose) Kristalle eines Natriumacetylidammoniakats vorhanden sind. Jedoch könnten diese aufgrund der großen Anzahl an farblosen Kristallen der Verbindung **2** nicht lokalisiert geschweige denn isoliert worden sein. Weitere Untersuchungen unter Verwendung des Festkörpers  $\text{Na}_2\text{C}_2$  könnten in dieser Hinsicht Aufklärung verschaffen.

**$\{[K@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]K_2\}_2 \cdot 16NH_3$  (3) und**  
 **$\{[Rb@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]Rb_2\}_2 \cdot 16NH_3$  (4)**

Das Anion der formal durch dreifache Reduktion unter Ringspaltung von [2.2.2]crypt entstandenen Verbindungen **3** und **4** ist in der Literatur bisher nur in Form des Trialkohols im Rahmen von Patentanmeldungen in Erscheinung getreten.<sup>[100]</sup> Eine über NMR-Daten hinausgehende Charakterisierung fehlte bis dato vollständig. Auch der im Rahmen dieser Arbeit aufgezeigte Zugangsweg über die Reaktion mit Acetylen nach Gleichungen 3 und 4 ist in der Literatur nicht verzeichnet. Demnach ist es erstmals gelungen, zwei vollkommen isostrukturell kristallisierende, ammoniakalische Trikalium- und Trirubidiums Salze des 3,9-Dioxa-6-hydroxyethyl-6-azaundekan-1,11-diols zu erhalten und röntgenographisch zu charakterisieren.

Wie schon bei Verbindung **2** beschrieben, bleibt es auch bei den zu **3** und **4** führenden Reaktionen unklar, aus welchen Vorgängen die negativ geladenen Sauerstoffatome an den Chelatmolekülfragmenten resultieren.

**$[Rb@18\text{-Krone-6}]H_2C=CHO \cdot 2NH_3$  (5)**

Das protonierte Vinylalkoholmolekül des in Verbindung **5** enthaltenen Vinylalkoholations steht mit seinem Tautomer Acetaldehyd im Gleichgewicht. Dieses liegt stark auf der Seite des Aldehyds, weshalb das Ethenolmolekül als instabil gilt.<sup>[101]</sup> Jedoch ist eine Stabilisierung des neutralen Vinylalkoholmoleküls mittels Komplexierung möglich, beispielsweise als Ligand in  $PtCl(acac)(HCCOH)$ , dem ersten Vinylalkoholkomplex.<sup>[102]</sup> Die deprotonierte, negativ geladene Vinylethanolspesies wurde bisher lediglich in  $[(Et_8\text{-calix-pyrrole})(Et_2O)Sm\{Li(thf)\}_2\{Li(thf)\}_2](\mu_3\text{-}(OCHCH_2)(Et_2O)_{1,5})$ <sup>[87]</sup> beobachtet.

*T. Scheubeck* beschreibt die Darstellung eines Vinylamids  $CH_2=CHNH^-$  in der Verbindung  $(18\text{-Krone-6})[CsCH_2CHNH]_2 \cdot 3NH_3$ , welche aus CsH und 18-Krone-6 gewonnen wurde.<sup>[103]</sup> Die C–C-Abstände (1.359(14), 1.335(12) Å), die C–N-Abstände (1.339(11), 1.285(10) Å) sowie die C–C–N-Winkel (124.4(8), 126.9(8)°) erinnern an die Parameter des Ethenolations in **5** (C–C-Abstände: 1.332(13), 1.337(14) Å, C–O-Abstände: 1.278(9), 1.281(10) Å, C–C–O-Winkel: 129.4(9), 128.7(10)°), was die Frage aufwirft, ob es sich bei dem postulierten Vinylamid nicht um ein Ethenolat handeln könnte. Diese zunächst als plausibel erscheinende Variante eines „C–C–O“-Kronenetherfragments wurde von *T. Scheubeck* aufgrund etwas schlechterer Gütefaktoren im Vergleich zur Besetzung der Sauerstoffposition mit Stickstoff verworfen. Die Wasserstoffatome des Anions konnten im Vinylamidmolekül nicht lokalisiert werden.

Diese Überlegung führt zur Diskussion der Bildung des in dieser Arbeit vorgeschlagenen Ethenolats in **5**. Zunächst muss eine Entstehung durch nukleophile Addition von Wasser an Acetylen gemäß Abbildung 37 in Erwägung gezogen werden. Spuren von Wasser sind beim Einsatz von Acetylen trotz der Leitung durch eine Trockenstrecke nicht gänzlich auszuschließen. In wässrigen Lösungen wird zudem eine Geschwindigkeitserhöhung der Hydratisierung von Alkinen durch die Zugabe von Quecksilber(II)-Ionen als Katalysator erreicht, welches ein zyklisches Mercuriniumion als Zwischenstufe mit dem Alkin bildet, die den Angriff des Wassermoleküls erleichtert.<sup>[101]</sup> In der Reaktionsmischung gemäß Gleichung 5 waren jedoch weder ein vergleichbarer Katalysator noch Wasser in ausreichender Menge vorhanden, um die Bildung von Kristallen der Verbindung **5** in der beobachteten äußerst großen Zahl zu bewerkstelligen.

Als wahrscheinlicher kann die Entstehung aus den in Lösung vorhandenen 18-Krone-6-Molekülen gelten, wovon das Ethenolation beinahe exakt einer Baueinheit  $C_2H_4O$  entspricht. Die bereits angesprochene, bei unterschiedlichen Reaktionen mit Glykolen beobachteten

Eliminierungsprozesse<sup>[96,97]</sup> sprechen für diese Überlegung. Weitere Berichte über die Öffnung und Methylierung eines 15-Krone-5-Moleküls<sup>[104]</sup> sowie über die sukzessive Zersetzung von supra-molekularen Alkalimetall-Kronenether-Komplexen unter anderem zu Polyethylenglykol und Ethan<sup>[105]</sup> (jeweils in THF) deuten auf die vielfältige Spaltung dieser ansonsten sehr stabilen, cyclischen Komplexierungsreagenzien unter bestimmten Bedingungen hin. Außerdem konnte eine Dimerisierung von [2.1.1]crypt-Molekülen in  $[\text{Rb}_2(4,2,1,1\text{-crypt})]\text{Ge}_9\cdot\text{en}$ <sup>[106]</sup> festgestellt werden, was ebenfalls die Reaktivität dieser Sequestrierungsreagenzien unterstreicht.

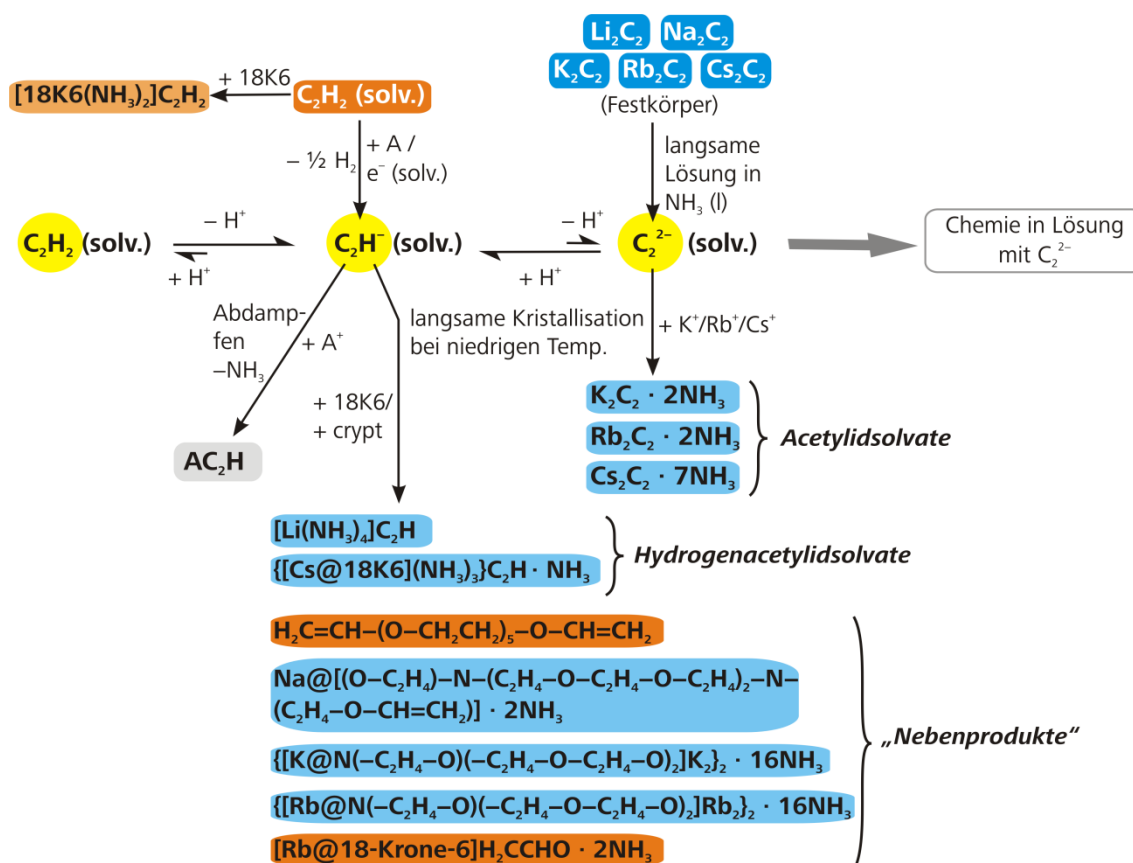
#### **[18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]C<sub>2</sub>H<sub>2</sub> (6)**

Das erstmals dargestellte Kronenether-Acetylen-Cokristallat unterscheidet sich von den Verbindungen **1–5** dadurch, dass einerseits kein modifiziertes Chelatreagenz und andererseits das Acetylenmolekül auskristallisiert ist. Aufgrund dieser Tatsachen sowie der großen Anzahl der entstandenen Kristalle kann auf eine ausreichende Acetylen sättigung des Lösungsmittels Ammoniak in der Reaktionsmischung gemäß I geschlossen werden.

Es handelt sich um eine neuartige Darstellungsmethode eines Acetylen-Cokristalls aus Lösung, nachdem bisherige, vergleichbare Verbindungen vornehmlich durch Gefrieren entsprechender Kokondensate von Flüssigkeiten mit Acetylen mit wiederholten *in situ*-Verflüssigungs- und Gefrierungsvorgängen mittels IR-Laser erhalten wurden.<sup>[88,89]</sup>

## 2.6 Schlussfolgerungen und Diskussion

Während die Löslichkeit von Acetylen  $C_2H_2$  in flüssigem Ammoniak gut untersucht ist,<sup>[107]</sup> existierten für die binären Ethinidfestkörper  $A_2C_2$  ( $A^I = Li-Cs$ ) im Vorfeld der hier vorgestellten Arbeiten kaum Befunde, welche sich der Löslichkeit bzw. dem Lösungsverhalten dieser Verbindungen widmeten; es wurde den besagten Festkörpern lediglich Unlöslichkeit in allen gängigen Lösemitteln bescheinigt.<sup>[67,68]</sup> Selbst bei geringster Löslichkeit erschien es sehr unwahrscheinlich, dass das  $C_2^{2-}$ -Anion aufgrund seiner hohen Ladungsdichte in Lösung stabil sei. Zu einer ammoniakalischen Acetylenlösung zugegebenes, elementares Alkalimetall bewirkt indes die Reduktion zu Hydrogenacetylid  $C_2H^-$  (siehe Abschnitt III. 2.2.1 und Abbildung 38), welches in Lösung durchaus Stabilität verzeichnet. Über das Verhalten (Löslichkeit, Solvatation, Gleichgewichtsverhalten, Kristallisationsverhalten) dieser drei Spezies  $C_2H_2$ ,  $C_2H^-$  und  $C_2^{2-}$  in flüssigem Ammoniak konnten im Rahmen der vorliegenden Arbeit grundlegende Befunde gesammelt werden, welche in Kürze zusammengefasst und diskutiert werden sollen.



**Abbildung 38:** Angenommenes Protolyse-Gleichgewicht der drei solvatisierten Spezies  $C_2H_2$ ,  $C_2H^-$ ,  $C_2^{2-}$  in flüssigem Ammoniak, wenn eine stöchiometrische Menge an Alkalimetall zu einer Acetylen-Ammoniak-Lösung gegeben wird oder wenn binäre Acetylidfestkörper  $A_2C_2$  (mit  $A^I = Li-Cs$ ) in flüssigem  $NH_3$  (bei  $-40^\circ C$ ) gelöst werden. Ein Abziehen des Lösungsmittels resultiert im Ausfallen der Hydrogenacetylide  $A_2C_2H$  (mit  $A^I = Li-Cs$ ). Bei  $-40^\circ C$  bzw.  $-75^\circ C$  (siehe Darstellungen der einzelnen Verbindungen) überwiegt offensichtlich die niedrigere Löslichkeit der Ammoniakate, woraufhin diese auskristallisieren. In das Schema sind sämtliche, im Rahmen dieser Arbeit erhaltenen Verbindungen eingearbeitet. Acetylidchemie in Lösung mit  $C_2^{2-}$ -Hanteln scheint erstmals möglich zu sein.

**Farbcode:** gelbe Kreise: die drei am postulierten Gleichgewicht in flüssigem Ammoniak beteiligten Spezies  $C_2H_2$ ,  $C_2H^-$ ,  $C_2^{2-}$ ; weiße Schrift auf orangem oder blauem Hintergrund: eingesetzte Edukte Acetylen oder binäre Festkörper  $A_2C_2$  (mit  $A^I = Li-Cs$ ); schwarze Schrift auf orangem Hintergrund: im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Verbindungen, welche aus Solvatation von Acetylen (und Reduktion durch  $A^I = Li-Cs$ ) resultierten; schwarze Schrift auf blauem Hintergrund: im Rahmen dieser Arbeit dargestellte Verbindungen, welche aus Solvatation von  $A_2C_2$  (mit  $A^I = Li-Cs$ ) resultierten.



Die wichtigsten Ergebnisse und Schlussfolgerungen (auch in Anlehnung an das Schema von Abbildung 38) im Überblick:

- Mit  $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$  konnten die ersten Solvate von binären Alkalimetallacetylenen und Erdalkalimetallacetylenen synthetisiert werden (Abschn. III. 2.3).
- $\text{K}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$ ,  $\text{Rb}_2\text{C}_2 \cdot 2\text{NH}_3$  und  $\text{Cs}_2\text{C}_2 \cdot 7\text{NH}_3$  stellen die ersten Einkristalluntersuchungen von binären Alkalimetallacetylenen überhaupt dar.
- Die Kristallstrukturen von  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  und  $[\text{Cs}@18\text{-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  enthalten die ersten Beispiele von  $\text{C}_2\text{H}^-$ -Anionen, die keinerlei Metallkontakte aufweisen (Abschn. III. 2.4.1 und III. 2.4.2).
- $[\text{Cs}@18\text{-Krone-6}(\text{NH}_3)_4]\text{C}_2\text{H}$  stellt zudem die erste Verbindung dar, bei der ein Acetylid mit einem Chelatkomplexkation als Gegenion auskristallisiert (Abschn. III. 2.4.2).
- Diese Ergebnisse liefern den unzweifelhaften Befund, dass die binären Ethinide  $\text{A}'_2\text{C}_2$  ( $\text{A}' = \text{Li}-\text{Cs}$ ) entgegen vorheriger Literaturerkenntnisse in flüssigem Ammoniak zu einem (geringen) Anteil in Lösung gehen; sogar das als äußerst unlöslich geltende  $\text{Li}_2\text{C}_2$  konnte erfolgreich in Lösung gebracht werden.
- Aus den vorangegangenen Punkten lässt sich schlussfolgern, dass die drei Spezies  $\text{C}_2\text{H}_2$ ,  $\text{C}_2\text{H}^-$  und  $\text{C}_2^{2-}$  in flüssigem Ammoniak ein Gleichgewicht bilden, welches vermutlich auf Seiten des Hydrogenacetylids  $\text{C}_2\text{H}^-$  liegt (verdeutlicht in Abbildung 38). Die Darstellung der beiden Hydrogenacetylidsolvate aus den jeweiligen binären Festkörpern stützt diese These in besonderem Maße.
- Die röntgenographischen Untersuchungen der Hydrogenethinid- und Ethinidammoniakate deuten darauf hin, dass der Wert von  $1.20 \text{ \AA}$  für „die“  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung nicht den maßgeblichen Wert darstellt und möglicherweise überdacht werden sollte. Die erhaltenen Befunde sprechen für eine  $\text{C}\equiv\text{C}$ -Dreifachbindung, welche etwas länger als  $1.20 \text{ \AA}$  ist (siehe Tabelle 11 und Tabelle 17).
- Die entstandenen Acetylid- und Hydrogenacetylidammoniakate weisen eine große strukturelle Variabilität auf, was sowohl durch den unterschiedlich hohen Ammoniakgehalt als auch durch die Rolle des  $\text{NH}_3$ -Moleküls als Kationen-koordinierender Dipol sowie als Wasserstoffbrückendonator bedingt ist.
- Das dargestellte Cokristallat  $[18\text{-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]\text{C}_2\text{H}_2$  stellt einen neuartigen Zugang zu einem Acetylen-Cokristallat dar (Abschn. III. 2.5.6).
- Die Vielzahl und Art der im Rahmen der Untersuchungen zum Solvationsverhalten von Acetylenen in flüssigem Ammoniak erhaltenen „Nebenprodukte“ lassen Rückschlüsse auf die Reaktivität der gelösten Spezies (vermutlich vornehmlich  $\text{C}_2\text{H}^-$ ) in einer nukleophilen Addition zu (Abschn. III. 2.5.1–2.5.4 und 2.5.6). Dabei kommt es formal zu reduktiven Spaltungen der zugegeben Chelatmoleküle.

Die Kenntnis, dass Acetylidhanteln  $\text{C}_2^{2-}$  in flüssigem Ammoniak existieren, eröffnet möglicherweise eine völlig neue Acetylidchemie in Lösung. So ist beispielsweise die Darstellung neuer Carbide aus Lösung denkbar. Noch größer erscheint das Potential dieser Spezies als monomeres Synthon für oxidative Kupplungsreaktionen zur gezielten Synthese von Stäben, Clustern, Röhren oder gar Schichten auf Basis von Kohlenstoffatomen.<sup>[108]</sup> Weitere Untersuchungen zur Reaktivität der gelösten Acetylidionen werden zeigen, inwieweit diese Ziele umsetzbar sind. Darüber hinaus könnte sich die Ausweitung auf bekannte Zintl-Ionen wie die  $\text{Tt}_9^{4-}$  (mit  $\text{Tt} = \text{Si}, \text{Ge}, \text{Sn}, \text{Pb}$ ) oder  $\text{Pn}_3^{7-}$ -Spezies (mit  $\text{Pb} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$ ) als fruchtbar erweisen: So gelang es *Goicoechea* bereits,  $\text{K}_3\text{Pn}_7$  ( $\text{Pn} = \text{P}, \text{As}$ ) in Dimethylformamidlösung mit Acetylen zur Reaktion zu bringen und ringförmige 1,2,3-Tripniktolidanionen  $[\text{Pn}_3\text{C}_2\text{H}_2]^-$  zu erhalten.<sup>[109]</sup> Zudem existieren etwas ältere Arbeiten von *Sevov*, in

denen beispielsweise das  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Anion erfolgreich mit organischen Liganden funktionalisiert bzw. alkenyliert werden konnte. Unter Verwendung von  $\text{Me}_3\text{SiC}\equiv\text{CSiMe}_3$  /  $\text{HC}\equiv\text{CPh}$  konnten  $[\text{Sn}_9\text{--CH=CH}_2]^{3-}$  /  $[\text{Sn}_9\text{--CH=CHPh}]^{3-}$  aus Ethylendiaminlösung dargestellt werden.<sup>[110]</sup>

Als zunächst noch offen gebliebene Frage muss diejenige nach einem „Muster“ bzw. nach Bedingungen, nach welchen die in Lösung befindlichen Ionen Ammoniakate bilden, gelten. Während bei  $\text{K}_2\text{C}_2$ ,  $\text{Rb}_2\text{C}_2$  sowie  $\text{Cs}_2\text{C}_2$  das Ethinidion  $\text{C}_2^{2-}$  auskristallisiert, führen analoge Ansätze mit  $\text{Li}_2\text{C}_2$  zum Einbau von Hydrogenethinidmonoanionen  $\text{C}_2\text{H}^-$  in das Kristallgitter. Aus dem offensichtlich ebenso löslichen  $\text{Na}_2\text{C}_2$  (siehe Bildung von  $\text{Na}@[ (\text{O--C}_2\text{H}_4)\text{--N--}(\text{C}_2\text{H}_4\text{--O--C}_2\text{H}_4\text{--O--C}_2\text{H}_4)_2\text{--N--}(\text{C}_2\text{H}_4\text{--O--CH=CH}_2)] \cdot 2\text{NH}_3$ ; Abschn. III. 2.5.2) hingegen konnte bisher kein Acetylid solvat synthetisiert werden. Es erscheint jedoch als wahrscheinlich, dass auch  $\text{Li}^+$  und  $\text{Na}^+$  als Gegenionen zur  $\text{C}_2^{2-}$ -Hantel in der Kristallisation von Ammoniakaten resultieren können. Eine zusätzliche, in diesem Zusammenhang zu drehende „Schraube“ ist der Einsatz von Chelatreakzien, was bei Zugabe von 18-Krone-6 zu  $\text{Cs}_2\text{C}_2$  zu einer Cäsium-Kronenether-Hydrogenacetylid-Verbindung (III. 2.4.2) führte. Weitere Untersuchungen sollten diesbezüglich Klarheit verschaffen. Zudem ist auch eine intensivere Untersuchung von Erdalkalimetallacetylidien denkbar, wobei erste Untersuchungen bisher keinen Erfolg erzielten.

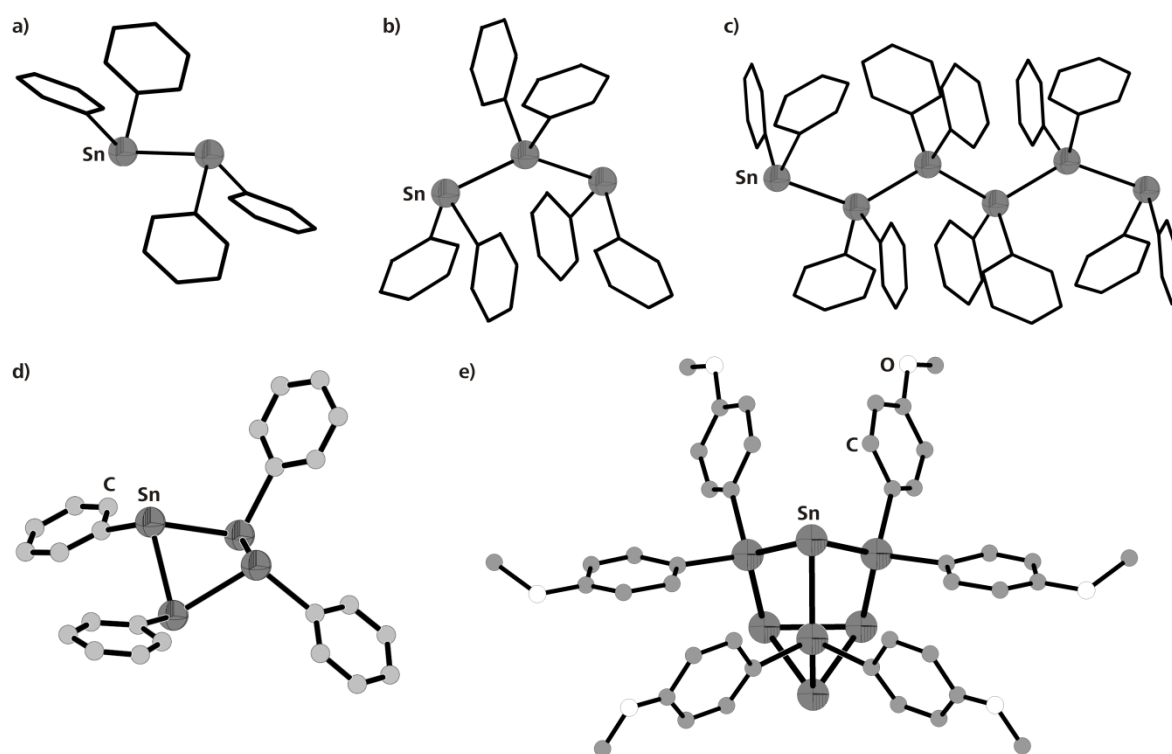
$^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen konnten aus Zeitgründen nicht durchgeführt werden, sind jedoch in Planung. Temperaturabhängige Messungen der erhaltenen Kristalle könnten desweiteren Hinweise auf Zersetzungs Vorgänge beim Erwärmen der thermolabilen Ethinidkristalle liefern und zeigen, inwieweit eine bestimmte Ordnung im Kristallgitter erhalten bleibt oder welche pulvrigen Rückstände resultieren.

---

### 3 Organosubstituierte (Poly-)Anionen des Zinns und des Bleis

#### 3.1 Einführung

Zintl-Ionen des Zinns in Lösung oder in Solvatverbindungen findet man hauptsächlich in Form der bekannten Käfige wie  $\text{Sn}_9^{4-}$ <sup>[111]</sup> (beispielsweise in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_4\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3$ <sup>[112]</sup>) oder  $\text{Sn}_5^{2-}$ <sup>[113]</sup> (in diesem Zusammenhang soll insbesondere auf Abschnitt III. 4.1 verwiesen werden). Eine Ausweitung der strukturellen Vielfalt sowie der Chemie dieser Cluster ist durch die Einführung von organischen Substituenten denkbar. Somit könnten substituierte Cluster erhalten werden, deren Sn-Grundgerüste von den „nackten“ Zinnanionen nicht bekannt sind. Dieses gelang schließlich in den letzten Jahren namentlich durch die Darstellung mehrerer *catena*-Stannide. Zu nennen seien die Anionen  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[\text{Sn}_2\text{Ph}_4]^{114}$  und  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Sn}_2\text{Ph}_4]^{115}$ ,  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[18\text{-Krone-6}]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ <sup>[116]</sup> sowie  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$  in  $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$ <sup>[115]</sup> oder in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(18\text{-Krone-6})\}\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$ <sup>[117]</sup>. Auch die Synthese eines cyclischen  $\text{Sn}_4\text{Ph}_4^{4-}$ -Anions mit „butterfly“-Konformation konnte in  $\text{Cs}_6[\text{Sn}_4\text{Ph}_4](\text{NH}_2)_2 \cdot 8\text{NH}_3$  verwirklicht werden<sup>[115]</sup>. In  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$ <sup>[117,118]</sup> wurde erstmals für ein Element der vierten Hauptgruppe der bei den Pniktiden weit verbreitete Nortricyclan-Käfig beobachtet. Einige der erwähnten Zinnanionen sind in Abbildung 39 dargestellt.

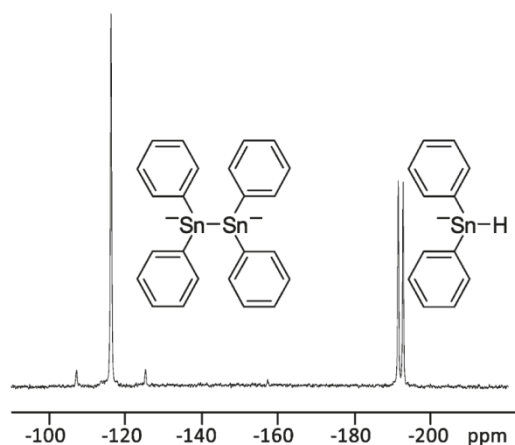


**Abbildung 39:** Beispiele für in den vergangenen Jahren dargestellte, arylierte Stannidionen.

- a)  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ -Anion in  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2[\text{Sn}_2\text{Ph}_4]^{115}$   
b)  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$ -Anion in  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2[18\text{-Krone-6}]\}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3$ <sup>[116]</sup>  
c)  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$ -Anion in  $[\text{K}_2(\text{NH}_3)_{12}]\text{Sn}_6\text{Ph}_{12} \cdot 4\text{NH}_3$ <sup>[115]</sup>  
d) *cyclo*- $\text{Sn}_4\text{Ph}_4^{4-}$ -Anion in  $\text{Cs}_6[\text{Sn}_4\text{Ph}_4](\text{NH}_2)_2 \cdot 8\text{NH}_3$ <sup>[115]</sup>  
e)  $\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6^{4-}$ -Cluster in  $\text{Cs}_4\text{Sn}_7(\text{PhOMe})_6 \cdot 6\text{NH}_3$ <sup>[117,118]</sup>  
Abbildungen a-d entnommen aus<sup>[117]</sup>.

Es fällt auf, dass die Substituenten der aufgeführten Organostannid-Verbindungen allesamt aromatisch sind. Bei der Synthese dieser arylierten Polystannide kamen mononukleare Edukte mit geeigneten Abgangsgruppen zum Einsatz. Im Verlauf einer modifizierten Wurtzkupplung in flüssigem Ammoniak kam es dabei zur Bildung neuer Zinn-Zinn-Bindungen. Diese Reaktion trat allerdings nur beim Einsatz von Arylzinnhalogeniden als Edukte ein. Wurden hingegen Alkylzinnhalogenide wie  $n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  oder  $t\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  verwendet, konnten keine Solvatkristalle gefunden werden.<sup>[117]</sup>

Eine Alternative zur Verknüpfung von Zinnatomen – mit dem Ziel, zu Polystanniden zu gelangen – stellt die teilweise Spaltung bereits bestehender Sn–Sn-Bindungen dar. Für diesen Zweck erscheinen Polystannane optimal geeignete Ausgangssubstanzen zu sein. Nach anfänglichen Versuchen mit einer relativ geringen Anzahl an Sn-Bausteinen Ende der 80er Jahre<sup>[119]</sup> gelang es *Tilley* schließlich, solche lichtempfindlichen  $\sigma$ -Polymere in langkettiger Form durch katalysierte Dehydropolymerisation eines Dialkylzinnhydrids herzustellen<sup>[120]</sup>. In darauffolgenden Anstrengungen von mehreren Arbeitsgruppen wurde eine Vielzahl an Polystannanen verschiedenster Substituenten (aliphatisch und aromatisch), Kettenlängen und Verzweigungsgraden unter Verwendung etlicher Metallkatalysatoren synthetisiert.<sup>[121, 122, 123]</sup> Jedoch gelang es erst durch die Arbeiten der Gruppe *Smith* und *Casari*, Methoden für die Polystannandarstellung in hoher Reproduzierbarkeit, mit molaren Massen von über 10000 g/mol, ohne zyklische Oligomere und mit tatsächlicher Isolierung der synthetisierten Polyzinnverbindungen zu etablieren. Der in diesem Zusammenhang vorherrschende Katalysator ist der *Wilkinson*-Katalysator  $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ , mit dem Polydialkylstannane mittels Dehydropolymerisation in sehr guten Ausbeuten dargestellt werden können.<sup>[124, 125]</sup> Als einziger Wermutstropfen bleibt diesbezüglich zu erwähnen, dass mit der Methode der katalysierten Dehydropolymerisation keine Polydiarylstannane hergestellt werden können.



**Abbildung 40:** Protonengekoppeltes  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum einer ammoniakalischen  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2/\text{Na}$ -Lösung (bei 220 K). Das Signal bei  $-116$  ppm zeigt eine  $^{119}\text{Sn}$ – $^{117}\text{Sn}$ -Kopplung mit einer Kopplungskonstante von 2018 Hz. Das zweite Signal kann einer  $^{119}\text{Sn}$ – $^1\text{H}$ -Kopplung mit einer Kopplungskonstante von 145 Hz zugeordnet werden. Entnommen aus <sup>[126]</sup>.

In jüngster Zeit gelang es der Arbeitsgruppe um *Casari*, auch diesem Problem erfolgreich zu begegnen. Ausgangspunkte waren dabei *in situ*-Untersuchungen der bei der Wurtzkupplung von Dichlorostannanen mit Natrium in flüssigem Ammoniak auftretenden Zwischenprodukte. Das Objekt größten Interesses war dabei, ob es tatsächlich – wie in der Literatur vielfach postuliert – zur Bildung von  $\text{SnR}_2^{2-}$ -Anionen kommt. Überraschenderweise konnten in  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Untersuchungen (Abbildung 40) keine Spuren jenes Anions, dagegen eindeutige Hinweise auf die Existenz von Tetraorganodistannid  $\text{Sn}_2\text{R}_4^{2-}$  sowie Hydrodiorganostannid  $\text{SnHR}_2^-$  in ammoniakalischer Lösung detektiert werden. In der Reaktion von  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  mit Natrium wurden ausschließlich diese beiden

Zwischenprodukte im protonengekoppelten  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Spektrum beobachtet. Bei analogem Einsatz von  $^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  wurden überdies zwei weitere Signale erhalten, die mit einer Migration der Alkylsubstituenten erklärt werden.<sup>[126]</sup>

Weitere Arbeiten, die sich insbesondere die Abhängigkeit der erhaltenen Produkte vom eingesetzten Eduktverhältnis  $\text{R}_2\text{SnCl}_2\text{:Na}$  widmeten, ergaben, dass ab einem Verhältnis von 1:3 das eben postulierte  $\text{SnHR}_2^-$  gebildet wird – und das unabhängig von der Eduktrelation. In bestimmten Fällen wird zudem das  $\text{Sn}_2\text{R}_4^{2-}$  oder  $\text{SnR}_3^-$  gebildet (vgl. Tabelle 33).<sup>[127]</sup> Besonders interessant erscheint die bei einem 1:2-Verhältnis beobachtete Bildung von Polystannanen, für die zwar bereits vermehrt Hinweise bestanden<sup>[128, 129, 130]</sup>, die sich jedoch nicht befriedigend charakterisieren ließen. *Casari* konnte bei dem erwähnten Verhältnis ein sofortiges Ausfallen eines gelben Feststoffes in flüssiger Ammoniak-Lösung beobachten, welcher isoliert und im Falle von  $\text{R} = \text{Butyl}$ , Oktyl als Mischung aus linearem Polystannan sowie zyklischem Oligomer identifiziert werden konnte. Mit  $\text{R} = \text{Phenyl}$  wurden gar keinerlei Spuren von zyklischen Nebenprodukten detektiert.<sup>[67]</sup>

**Tabelle 33:** Überblick über die detektierten Produkte, die sich aus der Reaktion von Dichlorodiorganostannanen  $\text{R}_2\text{SnCl}_2$  mit unterschiedlichen stöchiometrischen Mengen von Natrium in flüssigem Ammoniak ergaben. Entnommen aus <sup>[127]</sup>.

$\text{R}_2\text{SnCl}_2\text{:Na}$ -Verhältnis	$\text{R} = \text{Butyl}$	$\text{R} = \text{Oktyl}$	$\text{R} = \text{Phenyl}$
1:2	$(\text{SnBu}_2)_n$ -Polymer und zyklische Oligomere	$(\text{SnOkt}_2)_n$ -Polymer und zyklische Oligomere	$(\text{SnPh}_2)_n$ -Polymer
1:3	$\text{SnHBu}_2^-$ , $[\text{Sn}_2\text{Bu}_4]^{2-}$ , $\text{SnBu}_3^-$ , ein unidentifiziertes Produkt	$\text{SnHOkt}_2^-$	$\text{SnHPh}_2^-$ , $[\text{Sn}_2\text{Ph}_4]^{2-}$
1:4	$\text{SnHBu}_2^-$ , $[\text{Sn}_2\text{Bu}_4]^{2-}$ , $\text{SnBu}_3^-$ , ein unidentifiziertes Produkt	$\text{SnHOkt}_2^-$	$\text{SnHPh}_2^-$ , $[\text{Sn}_2\text{Ph}_4]^{2-}$
1:10	$\text{SnHBu}_2^-$ , $[\text{Sn}_2\text{Bu}_4]^{2-}$ , $\text{SnBu}_3^-$ , ein unidentifiziertes Produkt	$\text{SnHOkt}_2^-$	$\text{SnHPh}_2^-$ , $[\text{Sn}_2\text{Ph}_4]^{2-}$

Damit war eine präparativ vollkommen andersartige, sich eher „anorganischer“ Arbeitstechniken bedienende Methode geboren, Polystannane darzustellen. Eine wesentliche Neuerung ist zudem, dass diese Methode auch die Darstellung von Polyarylstannanen mit einschließt. Daran anknüpfende Anstrengungen sorgten für eine weitestgehende Optimierung der Methode, wodurch eine ansehnliche Zahl an Homo- und Copolymeren von Polydiaryl- sowie Polydialkylstannanen dargestellt werden konnte.<sup>[131]</sup>

Die in den zuletzt beschriebenen Untersuchungen erhaltenen Erkenntnisse kamen für eine Verwendung im Rahmen der vorliegenden Arbeit zu spät. Der Arbeitsplan, die Polystannane betreffend, befand sich zu dem Zeitpunkt, als die erwähnten Forschungsergebnisse von *Casari* veröffentlicht wurden, bereits im Endstadium. Dennoch besteht ein gewisser Bezug zwischen jenen Arbeiten und den Ergebnissen dieser Dissertation, was insbesondere in Abschnitt III. 3.6 deutlich werden soll.

Der präparative Arbeitsplan, der zu den Ergebnissen des vorliegenden Kapitels III. 3 führte, basierte auf der ersten erfolgreichen reduktiven Spaltung eines Polystannans, welche im Rahmen der vorangegangenen Zulassungsarbeit durchgeführt wurde<sup>[132]</sup>. Daran sollte angeschlossen und erweitert werden (siehe Abschnitt III. 3.3). So war es Ziel des vorliegenden Teilbereichs,  $\sigma$ -Bindungen solcher Polystannanketten durch die in flüssigem Ammoniak gelösten Elektronen reduktiv zu spalten. Die somit entstehenden Stannidfragmente – die als Zintl-Anionen aufgefasst werden können – sollten in Form von ammoniakalischen Solvatkristallen röntgenographisch charakterisiert werden. Auch in manchen Teilen offengebliebene Forschungsfragen der Arbeiten von *Wiesler*<sup>[117]</sup> sollten ergänzt werden (s. Abschn. III. 3.4 und 3.6).

In den folgenden Abschnitten 3.2 bis 3.7 soll zunächst eine kurze Beschreibung der Darstellung der verwendeten Edukte erfolgen. Alsdann werden drei butylierte Polystannide sowie drei Phenylstannide präsentiert, bevor eine kurze Einordnung dieser sechs neuen Verbindungen versucht wird. Weitere Abschnitte widmen sich einem phenyliertem Oxostannidcluster sowie zwei Diphenylmonostanniden. Einen kurzen Abstecher in die Organoplumbidchemie verspricht Abschnitt 3.7, in dem die einzige Bleiverbindung innerhalb dieses Kapitels III. 3 enthalten ist. Abschließend soll eine Zusammenfassung mit einigen Diskussionselementen für einen schnellen Überblick über die zehn vorgestellten Verbindungen sorgen (3.9).

### 3.2 Darstellung von Organozinnverbindungen

Die Synthese einiger der hier vorgestellten Organozinnverbindungen fand im Rahmen der Betreuung der Zulassungsarbeit von A. Dengg statt.

#### **„Glasplättchen-Technik“ zur luft- und feuchtigkeitsreduzierten Überführung zäher Flüssigkeiten in ein *Schlenk*-Gefäß**

Zur schnellen, möglichst feuchtigkeits- sowie luftreduzierten Überführung der zäh-klebrigen, hoch luft- und lichtempfindlichen Polystannane in die *Schlenk*-Reaktionsgefäße wurde im Laufe der hier vorliegenden Arbeit eine als „Glasplättchen-Technik“ bezeichnete Methode entwickelt.

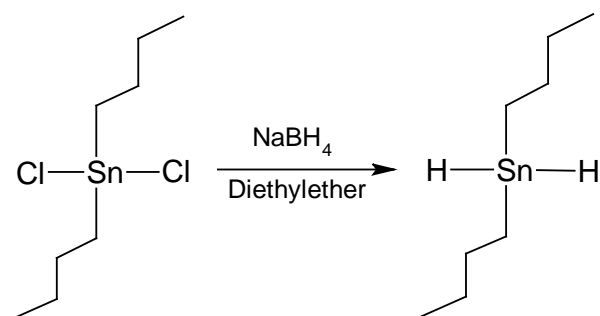
Hierzu wird das frisch dargestellte, gelbe, zähflüssige Polystannan unter abgedunkelten Bedingungen (Dunkelraum oder Abdunkeln eines Digestoriums mittels Aluminiumfolie sowie Kartonagen) rasch direkt aus dem Synthesegefäß auf ein zuvor dem Reaktionsgefäßdurchmesser angepasstes, kantengerundetes Glasplättchen abgestrichen. Dies geschieht unter ständigem Argongegenstrom in unmittelbarer Nähe der Öffnung des Synthesegefäßes. Alsdann wird das mit Polystannan beschickte Plättchen im Argongegenstrom in das *Schlenk*-Reaktionsgefäß (mit bereits vorgelegten, sonstigen Edukten) geworfen und sofort flüssiges Ammoniak aufkondensiert. Das Reaktionsgefäß sollte zur Verdunkelung mit Aluminiumfolie umwickelt werden, die nach einigen Tagen bis Wochen abgenommen werden kann.

Diese Technik erwies sich als sehr praktikabel, um die sonst sehr kritische und lang dauernde Überführung des stark am Spatel klebenden Polystannans zu bewerkstelligen. Bei erfolgreicher Reaktion können die entstandenen Kristalle direkt vom Glasplättchen isoliert werden. Möglicherweise begünstigt das Glasplättchen zudem ein Kristallwachstum.

### 3.2.1 Darstellung von Polydibutylstannan

Zunächst erfolgte die Herstellung des monomeren Bausteins Dibutylstannan  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$ . Alle dafür notwendigen Reaktionsschritte fanden unter Argonatmosphäre statt.

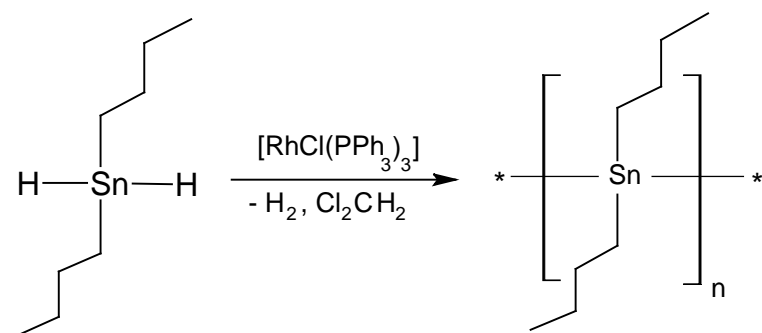
In Diethylether gelöstes  ${}^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  (4.5 g, 15 mmol) wurde über 30 Minuten langsam unter Rühren zu einer  $\text{NaBH}_4$ -Lösung (3.0 g, 79 mmol, in 0 °C kaltem destilliertem Wasser gelöst) getropft. Anschließend wurde die organische Phase abgetrennt, zweimal mit destilliertem Wasser gewaschen und über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet. Nach Abfiltrieren vom Trockenmittel und Abdestillieren des Lösungsmittels blieb ein farbloses Öl im Kolben zurück. Es konnte massenspektrometrisch als  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  identifiziert werden. Die Aufbewahrung von Dibutylstannan erfolgte unter Argonatmosphäre und im Dunkeln bei ca. 4 °C.<sup>[133, 134]</sup>



**Abbildung 41:** Darstellung von Di-*n*-butylstannan  ${}^n\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  aus Di-*n*-butylzinndichlorid  ${}^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$ .

Das Polystannan wurde in einer Dehydropolymerisation mit Hilfe des *Wilkinson*-Katalysators synthetisiert. Dabei wurde im Dunkeln (aufgrund der Lichtempfindlichkeit des entstehenden Polystannans) sowie weitestgehend unter Argonatmosphäre gearbeitet.

Zu dem in Dichlormethan gelösten *Wilkinson*-Katalysator  $[\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3]$  (0.157 g, 0.17 mmol) wurde bei Raumtemperatur über ein Septum tropfenweise und unter Rühren  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  (2.0 g, 5.7 mmol) gegeben. Schon nach wenigen Tropfen kam es zu starker Gasentwicklung, die sich nach einigen Minuten beruhigte. Nach zwei Stunden unter ständigem Rühren wurde der Reaktionskolben mit einer Isopropanol-Trockeneis-Mischung auf –78 °C gekühlt und anschließend das sich abscheidende Polymer abgesaugt. Der gelbe, noch leicht schmierige Feststoff wurde massenspektroskopisch als  $\text{H}[\text{Sn}^n\text{Bu}_2]_x\text{H}$  charakterisiert, unter Vakuum getrocknet und unter Lichtausschluss aufbewahrt<sup>[124]</sup>.



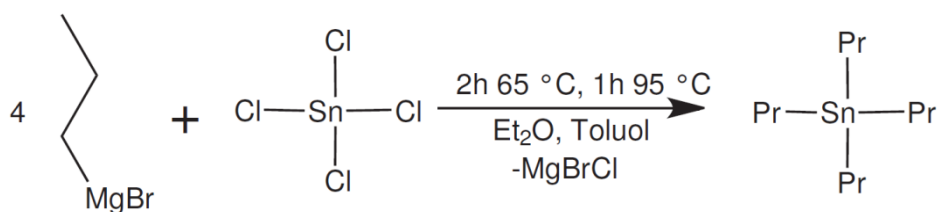
**Abbildung 42:** Darstellung von Polydibutylstannan  $\text{H}[\text{Sn}^n\text{Bu}_2]_x\text{H}$  aus Dibutylstannan  $\text{Bu}_2\text{SnH}_2$  unter Einsatz des *Wilkinson*-Katalysators.



### 3.2.2 Darstellung von Di-*n*-propylzinndichlorid

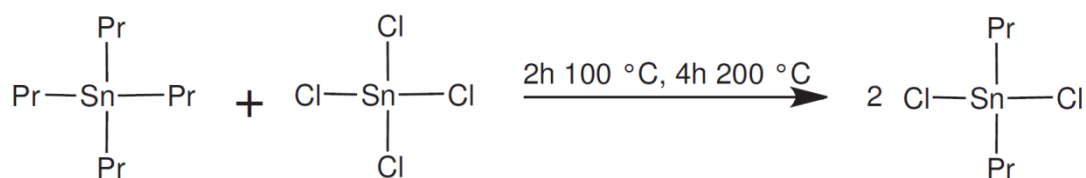
Zunächst wurde 1-Magnesiumbromopropan mittels *Grignard*-Reaktion dargestellt. In einen mit Rückflusskühler mit Blasenähler bestücktem Zweihalskolben wurden hierfür 4.9 g (0.20 mol) Magnesium eingewogen, woraufhin mittels eines Tropftrichters 60 ml Diethylether zugegeben wurden. Anschließend wurden über einen Zeitraum von einer Stunde 4.7 ml (0.20 mol) 1-Bromopropan (gelöst in 140 ml Diethylether) zugetropft. Die Reaktion wurde durch die Wärme einer Feuerzeugflamme gestartet und es konnte eine zunehmende Eintrübung der Lösung beobachtet werden. Im Anschluss daran wurde noch eine Stunde bei 50 °C Ölbadtemperatur unter Rückfluss erhitzt. Das Ende der Reaktion zeigte sich durch Verschwinden des Magnesiums im Reaktionskolben sowie durch die schwarze Färbung der Lösung.<sup>[135, 136]</sup>

Das 1-Magnesiumbromopropan wurde umgehend mit 5.9 ml in 100 ml Hexan gelöstem SnCl<sub>4</sub> (0.05 mol) umgesetzt, welches der *Grignard*-Verbindung über einen Zeitraum von 75 Minuten zugeführt wurde. Anschließend ließ man bei einer Temperatur von 50 °C zwei Stunden refluxieren. Mit Hilfe einer mit flüssigem Stickstoff gefüllten Kühlfalle wurde der Diethylether unter Vakuum ausgefroren. In der gleichen Menge Toluol wurde abschließend 60 Minuten bei 95 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Abtrennung der organischen Phase (unterstützt durch Zugabe von 100 ml einer 5-molaren HCl-Lösung) wurde diese über MgSO<sub>4</sub> von größeren Feuchtigkeitsspuren befreit. Das nach Abrotieren der Lösungsmittel entstandene gelbe Öl wurde desweiteren im Hochvakuum bei 2.3·10<sup>3</sup> mbar getrocknet und mittels <sup>13</sup>C-NMR sowie <sup>1</sup>H-NMR charakterisiert.



**Abbildung 43:** Darstellung von Tetra-*n*-propylstannan aus Tetrachlorostannan.

Als letzter Arbeitsschritt erfolgte die Darstellung des Di-*n*-propylzinndichlorids aus Tetrachlorostannan und Tetra-*n*-propylstannan (Abbildung 44).<sup>[137]</sup> Dazu wurden 4.9 ml SnCl<sub>4</sub> (0.04 mol) zum zuvor erhaltenen Tetra-*n*-propylstannan zugespritzt, woraufhin zwei Stunden bei 100 °C und anschließend vier Stunden bei 200 °C erhitzt wurde.<sup>[135]</sup> Am Ende der Reaktion lag im Kolben eine Suspension eines weißen Feststoffes und einer rötlichen Flüssigkeit vor. Der weiße Feststoff konnte durch Umkristallisation in Heptan aufgereinigt werden. Das entstandene Di-*n*-propylzinndichlorid wurde über Nacht am Vakuum getrocknet und mittels <sup>1</sup>H-NMR untersucht.

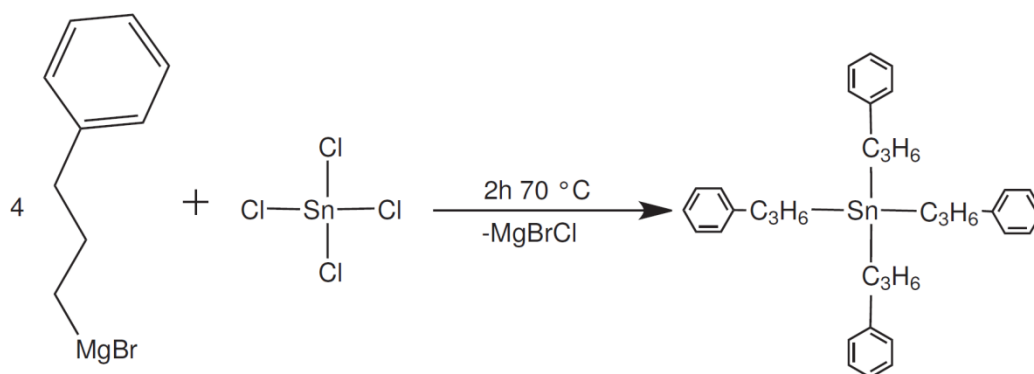


**Abbildung 44:** Darstellung von Di-*n*-propylzinndichlorid aus Tetra-*n*-propylstannan und Tetrachlorostannan.

### 3.2.3 Darstellung von Di( $\omega$ -propylphenyl)zinndichlorid

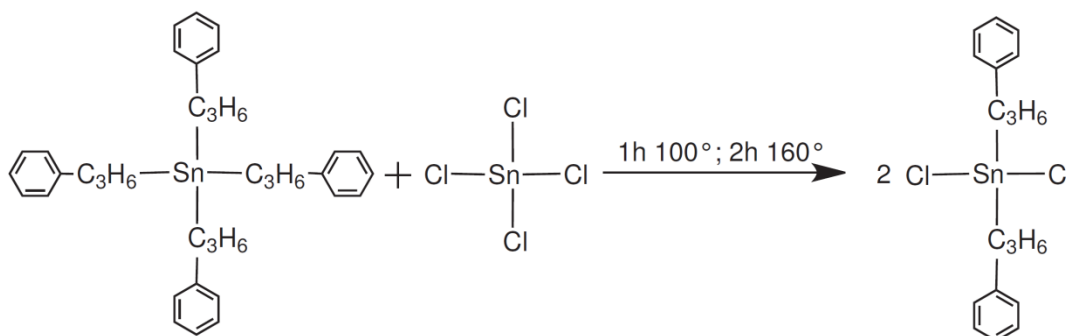
Der erste Reaktionsschritt hierbei war die Darstellung des *Grignard*-Reagenz 1-Magnesiumbromo-3-phenylpropan.<sup>[136]</sup> Analog zu dem in III. 3.2.2 beschriebenen Vorgehen wurden mit Diethylether bedeckte Magnesiumspäne (5.34 g, 0.220 mol) mit 1-Brom-3-phenylpropan (30.6 ml, 40.0 g, 0.20 mol; gelöst in 300 ml Diethylether), welches über einen Zeitraum von 30 Minuten zugetropft wurde, zur Reaktion gebracht, was sich in beständigem Sieden des Ethers äußerte. Nach Start der Reaktion ließ man das Gemisch für zwei Stunden unter Rückfluss erhitzen und kühlte es im Anschluss daran im Eisbad ab. Das Reaktionsmedium verfärbte sich dunkelgrau.

Daraufhin wurden 4.63 ml  $\text{SnCl}_4$  (10.3 g, 40.0 mmol), gelöst in 130 ml Toluol, binnen einer Stunde zur *Grignard*-Lösung zugetropft und anschließend für zwei Stunden bei 70 °C unter Rückfluss erhitzt. Nach Kühlung und Waschen mit 200 ml gesättigter  $\text{NH}_4\text{Cl}$ -Lösung wurde die abgetrennte organische Phase über  $\text{MgSO}_4$  getrocknet und restliches Lösungsmittel am Rotationsverdampfer abgezogen. Das orangefarbene, ölige Produkt Tetra( $\omega$ -propylphenyl)stannan (Abbildung 45) wurde  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopisch charakterisiert und sofort weiterverarbeitet.<sup>[135]</sup>



**Abbildung 45:** Darstellung von Tetra( $\omega$ -propylphenyl)stannan aus 1-Magnesiumbromo-3-phenylpropan und Zinntetrachlorid.

Im dritten Schritt wurden 21.09 g (28.00 mmol) Tetra( $\omega$ -propylphenyl)stannan mit 3.31 ml  $\text{SnCl}_4$  (7.37 g, 28.0 mmol) gemäß der *Kozeschkov*-Reaktion<sup>[137]</sup> umgesetzt (Abbildung 46).<sup>[125]</sup> Das Temperaturprogramm erstreckte sich über eine Stunde bei 100 °C und anschließend über zwei Stunden bei 160 °C. Nach Umkristallisation mit 100 ml heißem Heptan bildeten sich am Rand des Kolbens feine weiße Nadeln (0.68 g). Die weißen Nadeln von Di( $\omega$ -propylphenyl)zinndichlorid wurden vom Lösemittel abgetrennt, über Nacht am Vakuum getrocknet und anschließend in die Glovebox überführt. Es konnte ein  $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum aufgenommen werden.



**Abbildung 46:** Darstellung von Di( $\omega$ -propylphenyl)zinndichlorid aus Tetra( $\omega$ -propylphenyl)stannan und Zinntetrachlorid.

### 3.3 N-Butylsubstituierte *catena*-Stannide

#### 3.3.1 $[\text{Na}@\text{(12-Krone-4)}_2]_2\text{Sn}_3\text{Bu}_6$

##### 3.3.1.1 Durchführung

Eine geringe Menge Lithium (9.0 mg; 1.3 mmol) wurde zur Reduktion des unmittelbar zuvor dargestellten  $\text{H}[\text{SnBu}_2]_n\text{H}$  eingewogen. Daraufhin wurde das Polydibutylstannan (ca. 0.1 g; 0.4 mmol bezogen auf eine  $\text{SnBu}_2$ -Einheit) im Argongegenstrom zugegeben. Mit Hilfe einer Spritze wurde zudem 12-Krone-4 (0.20 ml; 227 mg; 1.29 mmol) in das Reaktionsgefäß eingeführt, woraufhin es zur Einkondensierung von ca. 25 ml flüssigem Ammoniak kam.

Innerhalb weniger Tage bei  $-40^\circ\text{C}$  färbte sich die zuvor farblose Reaktionsmischung blau. Nach acht Monaten konnte diese Färbung immer noch beobachtet werden, was entweder auf eine äußerst langsam vor sich gehende Solvation des Lithiums schließen lässt oder Ausdruck von überschüssigen solvatisierten Elektronen ist. Eine Kristallbildung war jedoch nicht zu verzeichnen.

##### 3.3.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Bei genauerer Untersuchung des Inhalts des Reaktionsgefäßes konnten neben großen Mengen weißlicher, voluminöser „Masse“ zwei gelbe, transparente, äußerst dünne, plättchenförmige Kristalle aufgefunden werden. Einer hiervon wurde in einer Orientierungsmessung auf der SuperNova zu 97 % indiziert und daraufhin einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen. Doch bereits am nächsten Tag (nach ca. einem Drittel der veranschlagten Experimentdauer) stieg der zuvor hervorragende  $R_{\text{int}}$ -Wert kontinuierlich an, was mit einer Verminderung der gemessenen Reflexzahl sowie dem Erscheinen von „leeren“ Bereichen im Beugungsbild einherging. Der Kristall wurde daraufhin verworfen.

Die sich unmittelbar daran anschließende zweite Messung griff auf ein Exemplar mehrerer wunderschön gewachsener Kristalle zurück, welche auf dem aus dem Reaktionsgefäß entnommenem Glasplättchen (vgl. III. 3.2) aufgewachsen waren. Das erneut außerordentlich dünne, hellgelb-transparente Plättchen war zu 100 % indizierbar. Aber bereits von Beginn der Messung auf der SuperNova an wurden  $R_{\text{int}}$ -Werte von  $>0.40$  erhalten und es traten die identischen Probleme wie beim zuvor gemessenen Kristall auf. Nach einem Tag wurde das Experiment unterbrochen, um eine neuerliche Orientierung mit anschließender Indizierung durchzuführen. Doch es konnten keinerlei verwertbare Reflexdaten erhalten werden. Der Kristall hatte sich offenbar zersetzt.

Einige Wochen später wurden Anstrengungen einer Messung an der IPDS I unternommen. Und tatsächlich konnte ein Kristall aufgefunden und auf den Goniometerkopf präpariert werden. Jedoch kam es zu keinerlei Reflexen im Beugungsbild.

Erst viele Monate und diverse Messungen mit ähnlichen Problemen später konnte die Ursache der oben skizzierten Verschlechterung von im Grunde guten bis sehr guten Kristallen im Laufe einer Messung (oder auch gleich von Beginn an) entdeckt werden. Offensichtlich drehte sich der metallene Teil des Goniometerkopfes (der ausschließlich für die per Crystal Cap-System präparierten Kristalle Verwendung fand) zu minimalen Anteilen in den Kegel des Microfocusröntgenstrahles, was zu den erwähnten Problemen führte. Diese bisher nie aufgetretenen Unstimmigkeiten bereiteten selbst den Experten der Röntgenstrukturanalyse über längere Zeit Kopfzerbrechen, konnten aber glücklicherweise behoben werden. Für die Kristalle der hier vorgestellten Verbindung kam dies

jedoch leider zu spät. Doch es bleibt fraglich, ob der als zweites auf dem SuperNova-Gerät gemessene Kristall nicht ohnehin einer Degradation erlegen wäre, bevor ausreichend Messwerte vorgelegen hätten. Weitere Exemplare der Kristalle konnten anschließend nicht mehr gefunden werden.

Nach genauer Inspizierung sämtlicher Runs und Frames der beiden Messungen auf dem CCD-Diffraktometer wurde die zweite Messung vollständig verworfen und von Messung eins lediglich Run 1 und 2 als qualitativ ausreichend bewertet, um weiterverarbeitet zu werden. Dieser Umstand zeichnet auch für die geringe Anzahl gemessener Reflexe sowie für die Qualität einiger Gütefaktoren verantwortlich. Zudem kann vermutlich aufgrund der resultierenden, geringen Redundanz bzw. geringen Auflösung der exakten Elektronendichteverteilung manche Fehlordnung nicht aufgelöst werden (siehe unten).

Nach einer Integration über Run 1 und 2 erfolgte eine analytische Absorptionskorrektur<sup>[41]</sup>, die sehr hohe Transmissionswerte ergab. Diese Tatsache bestätigt die geringe Größe und Höhe des Plättchens. Gelöst werden konnte die Verbindung in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ , für deren Laueklasse die weithin besten  $R_{\text{int}}$ -Werte beobachtet wurden. Daneben können weitere Gründe angeführt werden, weshalb das erhaltene Strukturmodell trotz eines nahe  $90^\circ$  gelegenen monoklinen Winkels für richtig erachtet wird: Eine Überprüfung auf höhere Symmetrie mittels PLATON<sup>[40]</sup> lieferte kein Ergebnis, sondern bestätigte die gewählte Raumgruppe. Der auf Basis des in Olex<sup>[47]</sup> implementierten Algorithmus der Zwillingsmatrixsuche gefundenen zweiten Domäne wurde lediglich ein BASF-Wert von 0.003% zugewiesen, womit sie als irrelevant gelten kann.

Eine anschließende Verfeinerung erbrachte die Lagen von zwei Sn-, einer Na-, acht O- und 28 C-Atomen. Versuche der anisotropen Modellierung dieser Atome waren nicht bei allen von Erfolg gekrönt. So mussten die anisotropen Auslenkungsparameter von C(13) (mit sehr kleinen) und C(15) (mit verhältnismäßig großen) per Restraint aneinander angeglichen werden. C(1) und C(18) konnten hingegen lediglich isotrop gerechnet werden, da eine anisotrope Verfeinerung wiederholt gescheitert war. Sämtliche Wasserstoffatome wurden per HFIX-Befehl<sup>[43]</sup> an die jeweiligen C-Atome (entweder zweibindig oder einbindig, jeweils  $sp^3$ -hybridisiert) konstruiert.

Verwunderlich mag das Auftauchen von Natrium in der Summenformel der Verbindung  $[\text{Na}@(12\text{-Krone-4})_2]_2\text{Sn}_3\text{Bu}_6$  erscheinen, wo doch Lithium als einziges Alkalimetall eingesetzt wurde. Jedoch muss an dieser Stelle der Weg der Darstellung des Dibutylpolystannans in Erinnerung gerufen werden (III. 3.2.1), bei welchem  $\text{NaBH}_4$  als Reduktionsmittel zum Einsatz kam. Dieses konnte kaum vollständig aus dem schnell zu verarbeitenden Polystannan entfernt werden, weshalb sicherlich genügend gelöste  $\text{Na}^+$ -Ionen in den Reaktionsansatz geraten waren, um die wenigen gefundenen Kristalle der Titelverbindung zu bilden. Dennoch lässt diesbezüglich die Bevorzugung des Einbaus von  $\text{Na}^+$  in die Kristallstruktur gegenüber  $\text{Li}^+$  aufhorchen.

Die hohe, maximale Restelektronendichte von  $1.524 \text{ e}\cdot\text{\AA}^{-3}$  befindet sich  $1.07 \text{ \AA}$  vom lediglich isotrop verfeinerten C(1) entfernt.

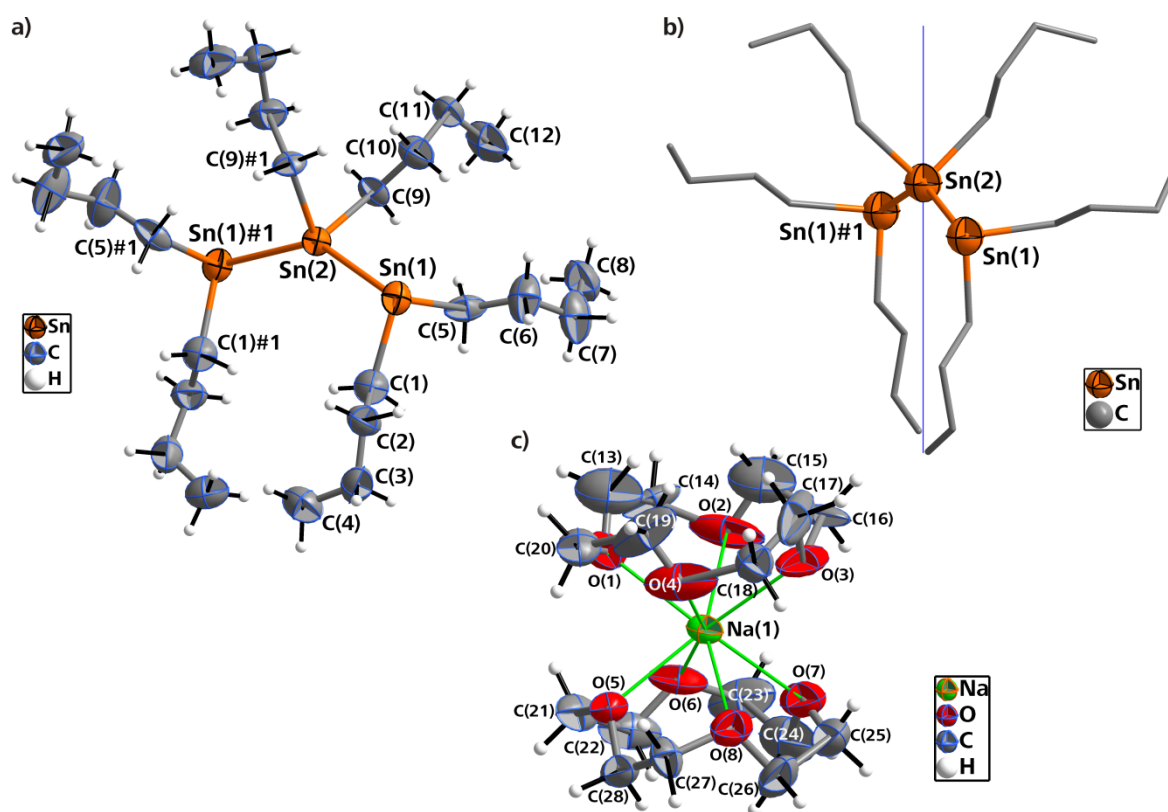
---

**Tabelle 34:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{Na}@(\text{12-Krone-4})_2]_2\text{Sn}_3\text{Bu}_6$ .

Summenformel	$\text{H}_{118}\text{Na}_2\text{C}_{56}\text{O}_{16}\text{Sn}_3$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1449.65
Kristallfarbe, Kristallform	hellgelb-transparentes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
$Z$	4
$\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	9.005
$\rho_{\text{calc}}$ $[\text{mg}/\text{m}^3]$	1.371
$a$ $[\text{\AA}]$	24.1944(7)
$b$ $[\text{\AA}]$	12.2365(4)
$c$ $[\text{\AA}]$	23.7137(11)
$\beta$ $[\text{\circ}]$	90.096(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	7020.5(4)
Röntgenquelle	$\text{CuK}_\alpha$ (Spiegelmonochromator)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	1.54178
Detektorabstand $[\text{mm}]$	55
$\omega$ -Inkrement $[\text{\circ}]$	0.5
$T$ $[\text{K}]$	123(2)
$F(000)$	3016
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.995, 0.997
gemessene Reflexe	3012
unabhängige Reflexe	1966
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1534
$R_{\text{int}}$	0.0267
$\theta$ -Bereich $[\text{\circ}]$ / Completeness	3.65 – 39.96 / 92.4
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0649, 0.1482
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0530, 0.1425
Goof	1.075
Parameter / Restraints	335 / 0
Restelektronendichte $[\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	1.524 / –0.614

### 3.3.1.3 Strukturbeschreibung

Analog zum  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$ -Ion, welches aus den Verbindungen  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2 [18\text{-Krone-6}][\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2(\text{Sn}_3\text{Ph}_6)_2 \cdot 4\text{NH}_3^{[116]}$  oder  $\{\text{Ca}(\text{NH}_3)_7[\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3^{[117]}$  bekannt ist, konnte in  $[\text{Na}@(12\text{-Krone-4})_2]_2\text{Sn}_3\text{Bu}_6$  ein sechsfach *n*-butyliertes Tristannidion  $\text{Sn}_3\text{Bu}_6^{2-}$  verwirklicht werden (Abbildung 47a). Während Sn(2) auf einer speziellen Lage *4e* lokalisiert ist, besetzen alle anderen Atome des Organozinnmoleküls allgemeine Lagen *8f*. Durch eben jenes halbbesetzte, zentrale Sn-Atom verläuft eine  $\text{C}_2$ -Drehachse, welche in Abbildung 47b eingezeichnet ist. Über dieses Symmetrieelement generiert der Satz symmetrisch unabhängiger Atome dann auch die zweite Hälfte des Moleküls. Selbige Darstellung verrät zudem, wie stark die Butylsubstituenten der terminalen Zinnatome aus einer möglichen *trans*-Stellung herausgedreht sind, während die organischen Reste am Sn(2) eine nahezu ideale *trans*-Konformation einnehmen. Dies spiegelt sich auch in den weit von  $180^\circ$  abweichenden Torsionswinkeln von  $125.0(4)^\circ$  und  $130.2(4)^\circ$  wider (vgl. Tabelle 35).



**Abbildung 47:** Anionische und kationische Baueinheiten von  $[\text{Na}@(12\text{-Krone-4})_2]_2\text{Sn}_3\text{Bu}_6$ .

a) Hexa-*n*-butyltristannidion  $\text{Sn}_3\text{Bu}_6^{2-}$ .

b) Ball-and-Stick-Darstellung des  $\text{Sn}_3\text{Bu}_6^{2-}$ -Anions zur Verdeutlichung, in welchem Maße die Alkylsubstituenten aus der idealen *trans*-Konformation herausgedreht sind.

Zur besseren Übersichtlichkeit ohne H-Atome an den C-Atomen.

c) Kationenkomplex  $[\text{Na}@(12\text{-Krone-4})_2]^+$ , dessen im Bild oben platziertes 12-Krone-4-Molekül eine Lagefehlordnung aufweist.

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Symmetrieeoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 1–*x*, *y*, 1.5–*z*.

Im butylierten *catena*-Polystannid bildet das mittelständige Zinnatom vier kovalente Bindungen aus – zwei zu benachbarten Sn-Atomen sowie zwei zu den aliphatischen Resten. Die terminalen Zinnatome hingegen verfügen nur über drei solche Bindungen. Das *Zintl-Klemm-Busmann*-Konzept, das unter anderem den Zusammenhang zwischen der Bindungssituation im Molekül und der Ionenladung beschreibt, fordert damit auf Basis der (8–N)-Regel (N = Bindigkeit)<sup>[35]</sup> eine Valenzelektronenzahl von fünf für die dreibindigen Zinnatome und eine Valenzelektronenzahl von vier für das vierbindige Schweratom. Aufgrund der Stellung des Elements Zinn in der vierten Hauptgruppe des Periodensystems wird für die endständigen Zinnatome die Existenz eines freien Elektronenpaares gefordert. Demnach erhalten die Zinnatome Sn(1) und Sn(1)#1, die in Abbildung 47a dargestellt sind, jeweils eine negative Formalladung. Das Anion ist folglich zweifach negativ geladen.

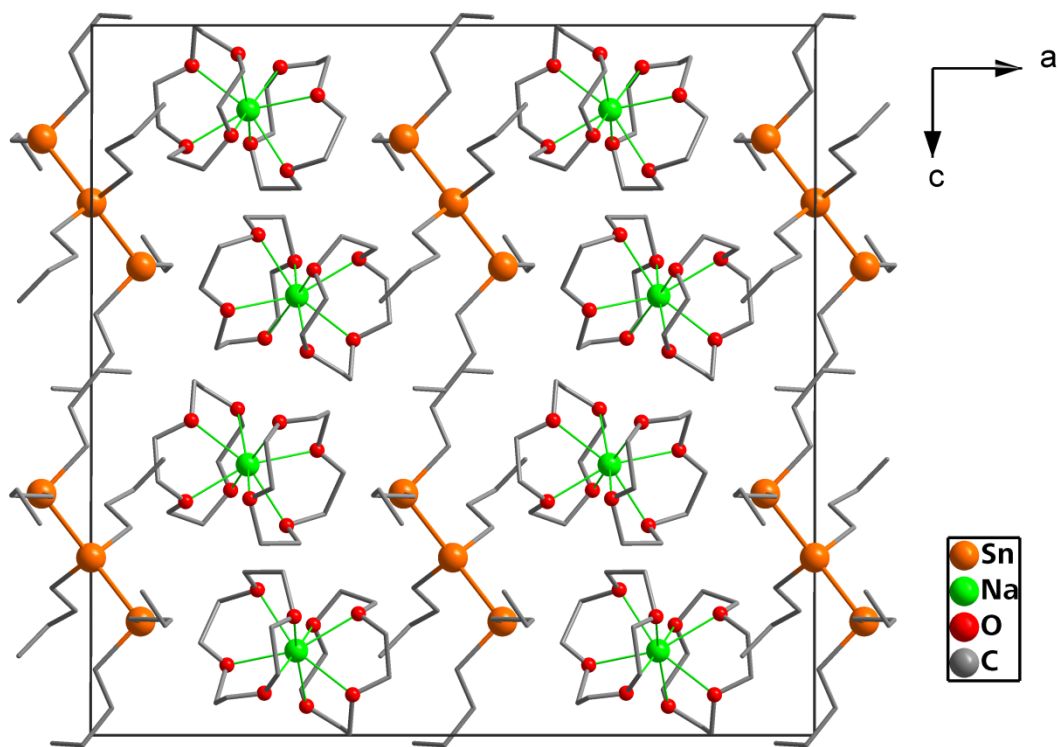
Die beiden aufgrund der Symmetriebeziehung identischen Zinn-Zinn-Abstände (2.8697(11) Å) innerhalb der Polystannidkette  $\text{Sn}_3\text{Bu}_6^{2-}$  muten auf den ersten Blick ungewöhnlich groß an. Generell lässt sich eine Aufweitung der Sn–Sn-Bindungen in Polystanniden im Vergleich zu ungeladenen Verbindungen, wie beispielsweise  $\alpha$ -Zinn (2.810 Å)<sup>[138]</sup> oder Hexaphenyldistannan (2.770(4) Å)<sup>[139]</sup>, vermerken.<sup>[117]</sup> Die größere Coulombabstoßung innerhalb des Hexabutyltristannids, die aus den negativen Formalladungen an den terminalen Zinnatomen und der damit erhöhten Elektronendichte im Anion resultiert, begründet diesen Sachverhalt. Dies soll auch in Abschnitt III. 3.4.4. nochmals aufgegriffen werden. Tabelle 35 hält die wesentlichen Abstände, Winkel und Torsionswinkel des vorgestellten *catena*-Polystannids bereit.

**Tabelle 35:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $[\text{Na}@(\text{12-Krone-4})_2]_2\text{Sn}_3\text{Bu}_6$ . Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 1–x, y, 1.5–z.

Abstände Anion	Sn(1)–Sn(2)	2.8697(11) Å	Sn(1)–C(1)	2.154(14) Å	Sn(1)–C(5)	2.221(15) Å
	Sn(2)–C(9)	2.245(12) Å	C(1)–C(2)	1.61(2) Å	C(2)–C(3)	1.50(2) Å
	C(3)–C(4)	1.52(2) Å	C(5)–C(6)	1.50(2) Å	C(6)–C(7)	1.58(2) Å
	C(7)–C(8)	1.37(2) Å	C(9)–C(10)	1.531(19) Å	C(10)–C(11)	1.549(19) Å
	C(11)–C(12)	1.49(2) Å				
Abstände Kation	Na(1)–O(1)	2.477(13) Å	Na(1)–O(2)	2.453(12) Å	Na(1)–O(3)	2.448(12) Å
	Na(1)–O(4)	2.418(14) Å	Na(1)–O(5)	2.414(11) Å	Na(1)–O(6)	2.489(12) Å
	Na(1)–O(7)	2.495(13) Å	Na(1)–O(8)	2.495(11) Å	O(1)–C(13)	1.23(2) Å
	C(13)–C(14)	1.57(2) Å	C(14)–O(2)	1.61(2) Å	O(2)–C(15)	1.26(2) Å
	C(15)–C(16)	1.52(3) Å	C(16)–O(3)	1.63(2) Å	O(3)–C(17)	1.18(2) Å
	C(17)–C(18)	1.65(3) Å	C(18)–O(4)	1.59(2) Å	O(4)–C(19)	1.215(18) Å
	C(19)–C(20)	1.63(3) Å	C(20)–O(1)	1.58(2) Å	O(5)–C(21)	1.464(16) Å
	C(21)–C(22)	1.48(2) Å	C(22)–O(6)	1.367(19) Å	O(6)–C(23)	1.47(2) Å
	C(23)–C(24)	1.53(3) Å	C(24)–O(7)	1.38(2) Å	O(7)–C(25)	1.45(2) Å
	C(25)–C(26)	1.48(2) Å	C(26)–O(8)	1.399(18) Å	O(8)–C(27)	1.471(17) Å
Winkel und Torsionswinkel	C(27)–C(28)	1.503(19) Å	C(28)–O(5)	1.406(17) Å		
	Sn(1)–Sn(2)–Sn(1)#1	140.48(6)°	C(1)–Sn(1)–Sn(2)	102.2(4)°		
	C(5)–Sn(1)–Sn(2)	96.0(4)°	C(1)–Sn(1)–C(5)	91.7(6)°		
	Sn(1)–Sn(2)–C(9)	103.4(4)°	Sn(1)–Sn(2)–C(9)#1	103.1(4)°		
	C(9)–Sn(2)–C(9)#1	94.8(8)°				
	C(1)–Sn(1)–Sn(2)–C(9)	125.0(4)°	C(5)–Sn(1)–Sn(2)–C(9)#1	130.2(4)°		

Der Komplex  $[\text{Na}@\text{(12-Krone-4)}_2]^+$ , der in Abbildung 47c illustriert ist, bildet das Gegenkation zum Trisnannidanion. Das 12-Krone-4-Molekül mit den Atomen O1 - O4/C13 - C20 zeigt eine starke Fehlordnung, welche nicht vollständig aufzulösen ist, jedoch ein angemessenes Modell abgibt (siehe dazu auch Beschreibung in der röntgenographischen Charakterisierung III. 3.3.1.3). Desweiteren manifestiert sich diese Lagefehlordnung in den durchaus stark divergierenden C–C-Abständen (1.52(3) Å - 1.65(3) Å). Na–O-Abstände erstrecken sich von 2.414(11) Å bis 2.453(12) Å. Na(1) weist dabei einen Abstand von 1.97 und 1.98 Å von durch beide Kronenethermoleküle gelegten Ebenen auf und befindet sich somit in nahezu idealer Kavität zwischen den beiden Chelatmolekülen. Eine genaue Auflistung der relevanten Abstände in der  $[\text{Na}@\text{(12-Krone-4)}_2]^+$ -Baueinheit ist in Tabelle 35 gegeben.

Die anionischen und kationischen Baueinheiten in  $[\text{Na}@\text{(12-Krone-4)}_2]_2\text{Sn}_3\text{Bu}_6$  packen sich gemäß Abbildung 48. Dabei kommen sie ohne direkte Anion-Kation-Kontakte aus. In der Titelverbindung sind die Kationenkomplexe jeweils nahe den endständigen, formal ladungstragenden Zinnatomen platziert. Dabei stapeln sich die  $[\text{Na}@\text{(12-Krone-4)}_2]^+$ -Komplexe entlang der kristallographischen [010]-Achse, ohne allerdings miteinander direkte Kontakte auszubilden.



**Abbildung 48:** Kristallstruktur von  $[\text{Na}@\text{(12-Krone-4)}_2]_2\text{Sn}_3\text{Bu}_6$ . Blickrichtung entlang der *b*-Achse. Für eine bessere Übersichtlichkeit sind die H-Atome nicht mit abgebildet.



### 3.3.2 {[K@18-Krone-6]<sub>2</sub>18-Krone-6}Sn<sub>4</sub>Bu<sub>8</sub> · 5NH<sub>3</sub>

Diese Verbindung wurde im Rahmen meiner Zulassungsarbeit<sup>[132]</sup> dargestellt und soll daher lediglich in aller Kürze Erwähnung finden; insbesondere, um als Vergleichsstruktur zu [K@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>Bu<sub>8</sub> (Abschn. III. 3.3.3) zu dienen.

#### 3.3.2.1 Durchführung

Kalium (22.5 mg; 0.575 mmol), Polydibutylstannan (0.09 g; 0.4 mmol bezogen auf eine SnBu<sub>2</sub>-Einheit) und 18-Krone-6 (161 mg; 0.610 mmol) wurden als Ausgangsreagenzien im Argongegenstrom in ein trockenes *Schlenk*-Gefäß vorgelegt. Daraufhin wurden etwa 30 ml Ammoniak aufkondensiert und das Reaktionsgefäß bei –40 °C gelagert.

Innerhalb von zwei Wochen änderte sich die Farbe des Reaktionsgemisches von blau nach rot und es konnten kleine, gelb-orange, quaderförmige Kristalle an der Wand des *Schlenk*-Gefäßes beobachtet werden, wovon ein Geeigneter auf dem STOE IPDS I vermessen wurde.

#### 3.3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

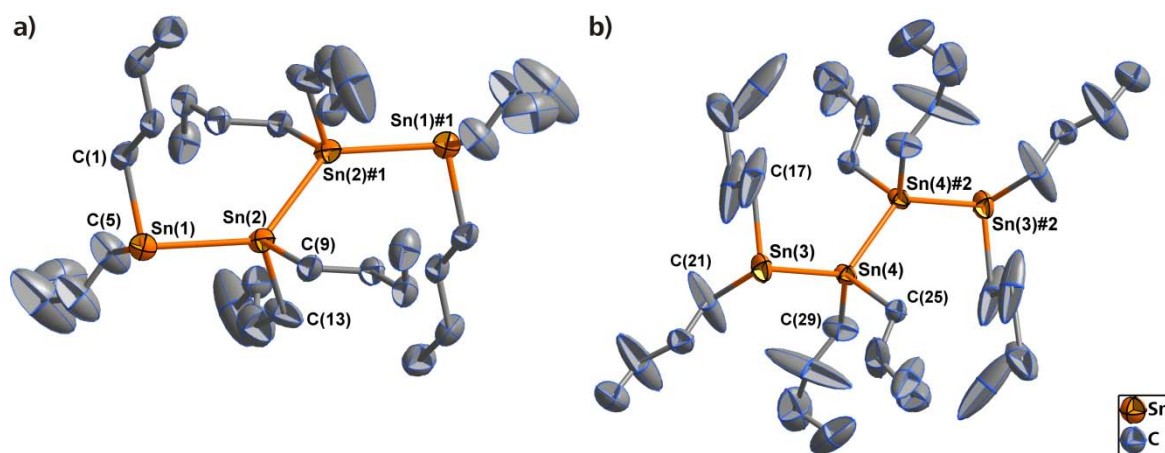
Die Indizierung der bei den Orientierungsaufnahmen detektierten Reflexe ergab eine triklin Elementarzelle. Die Strukturlösung erfolgte mittels Direkter Methoden in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P* .

#### Daten der Strukturlösung und -verfeinerung:

Summenformel: Sn<sub>8</sub>K<sub>4</sub>N<sub>10</sub>H<sub>318</sub>O<sub>36</sub>C<sub>136</sub>; Molekulargewicht = 3831.98 g/mol; Kristallgröße [mm<sup>3</sup>] = 0.4 x 0.15 x 0.15; Kristallfarbe: orange-transparent; Kristallsystem: triklin; Raumgruppe: *P*–1; *a* = 14.709(3) Å; *b* = 15.285(3) Å; *c* = 23.460(5) Å; *α* = 92.79(3)°; *β* = 99.98(3); *γ* = 112.59(3); *V* = 4757(2) Å<sup>3</sup>; *Z* = 2; Dichte = 1.316 mg/m<sup>3</sup>; Absorptionskoeffizient = 1.204 mm<sup>–1</sup>; Gesamtzahl der Reflexe: 67447; Zahl der unabhängigen Reflexe: 17132; *R*<sub>int</sub> = 0.0646; Vollständigkeit gegenüber *θ*: 93.1 %; Parameter: 972; Restraints: 0; GooF: 1.040; *R*<sub>1</sub> (*I* > 2σ(*I*)) = 0.0632; *wR*<sub>2</sub> (*I* > 2σ(*I*)) = 0.1755; *R*<sub>1</sub> (alle Reflexe) = 0.0919; *wR*<sub>2</sub> (alle Reflexe) = 0.1876; Restelektronendichte: 1.451/–1.559 e · Å<sup>–3</sup>

### 3.3.2.3 Strukturbeschreibung

Die anionische Komponente in  $\{[K(18\text{-Krone-6})]_2(18\text{-Krone-6})\}(\text{Sn}_4\text{Bu}_8) \cdot 5\text{NH}_3$  ist das vierkernige  $\text{Sn}_4\text{Bu}_8^{2-}$  (Abbildung 49). Zwei solcher Anionen, deren  $\text{Sn}_2\text{Bu}_4$ -Fragmente kristallographisch unabhängig sind, befinden sich in der Elementarzelle. Das Grundgerüst der anionischen Baueinheit bilden vier zig-zag-förmig angeordnete Zinnatome.



**Abbildung 49:** Die beiden  $\text{Sn}_4\text{Bu}_8^{2-}$ -Anionen in der Verbindung  $\{[K(18\text{-Krone-6})]_2(18\text{-Krone-6})\}(\text{Sn}_4\text{Bu}_8) \cdot 5\text{NH}_3$ ; für die C-Atome mit großen Auslenkungsparametern konnte ein Splitatommodell gefunden werden, welches hier jedoch nicht beschrieben werden soll.

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

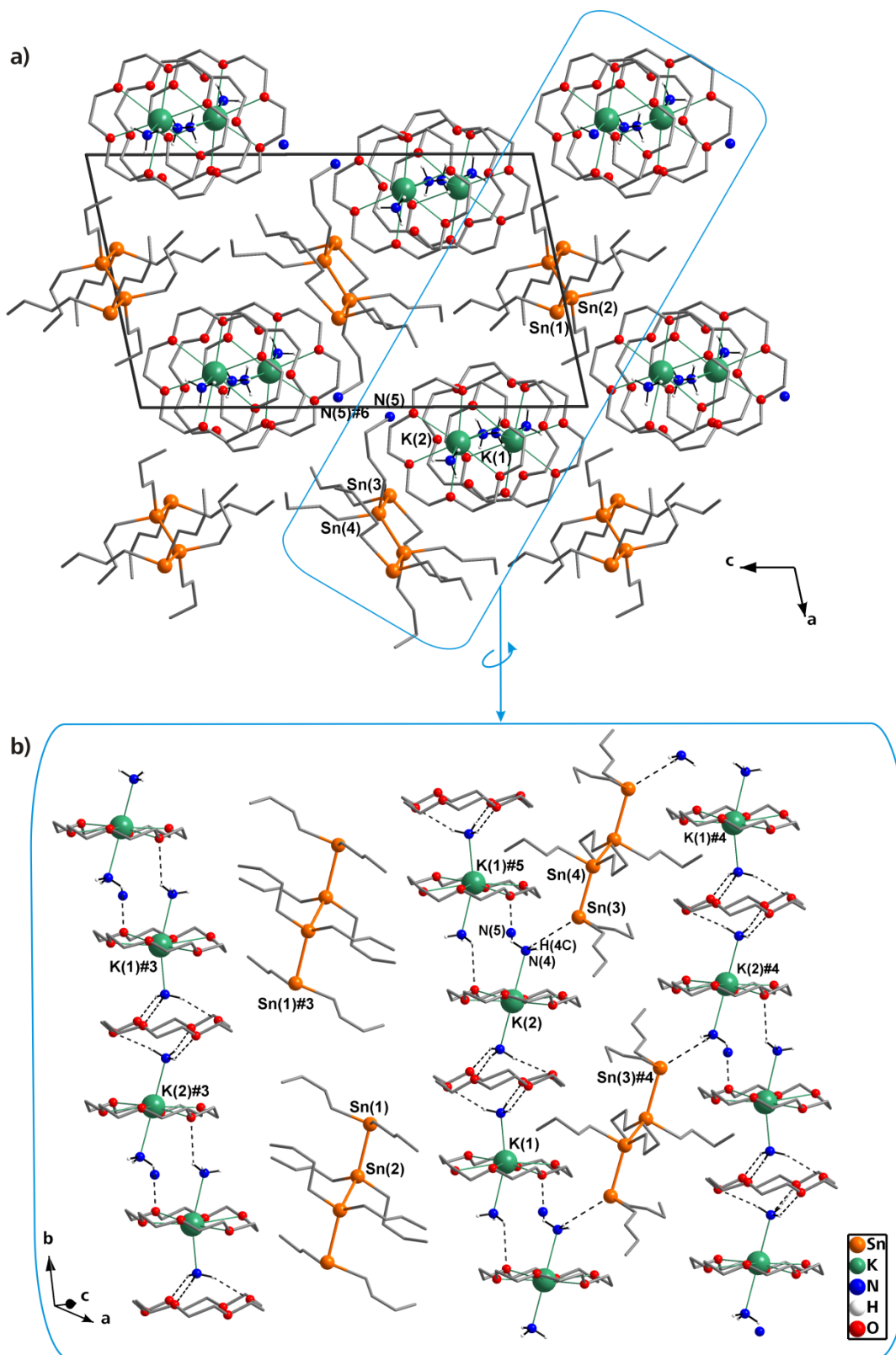
Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $1-x, -y, -z$ ; #2 =  $3-x, 3-y, 1-z$ .

**Abstände [Å]:** Sn(1)–Sn(2) = 2.923(1); Sn(3)–Sn(4) = 2.868(1); Sn(2)–Sn(2)#1 = 2.860(2); Sn(4)–Sn(4)#2 = 2.848(2); Sn(1)–C(1) = 2.250(8); Sn(3)–C(17) = 2.58(3); Sn(1)–C(5) = 2.276(9); Sn(3)–C(21) = 2.19(1); Sn(2)–C(9) = 2.231(8); Sn(4)–C(25) = 2.208(8); Sn(2)–C(13) = 2.199(9); Sn(4)–C(29) = 2.209(9);

**Winkel [°]:** C(1)–Sn(1)–C(5) = 91.1(4); C(17)–Sn(3)–C(21) = 107.0(7); C(9)–Sn(2)–C(13) = 102.1(2); C(25)–Sn(4)–C(29) = 99.5(4); Sn(1)–Sn(2)–Sn(2)#1 = 131.00(4); Sn(3)–Sn(4)–Sn(4)#2 = 127.73(4);

**Torsionswinkel [°]:** C(1)–Sn(1)–Sn(2)–C(13) = 147.8(4); C(21)–Sn(3)–Sn(4)–C(25) = 124.6(6); C(5)–Sn(1)–Sn(2)–C(9) = 157.0(4); C(17)–Sn(3)–Sn(4)–C(29) = 126.7(5)

Als kationische Gegenladung existieren Kaliumionen, die im Zentrum eines Kronenethermoleküls eingebunden sind. Die Koordinationssphäre der Alkalimetalle wird durch je zwei Ammoniakmoleküle vervollständigt, die sich über- und unterhalb der Kalium-Kronenether-Ebene befinden. Zur Vergrößerung der Solvathülle der Kationen dient ein „leeres“ Kronenethermolekül, das parallel zu den beiden besetzten 18-Krone-6-Molekülen angeordnet ist und von diesen sandwichartig umschlossen wird. Insgesamt vier symmetrieunabhängige Stickstoffatome sorgen in der hier diskutierten Verbindung für N–H $\cdots$ O-Wasserstoffbrücken innerhalb eines jeden Kationenkomplexes sowie zwischen den einzelnen Kationenkomplexen, woraus sich unendlich lange Kationen-„Stränge“ entlang der kristallographischen *b*-Achse ergeben (Abbildung 50b).



**Abbildung 50:** Packungsprinzip in  $[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2(\text{18-Krone-6})(\text{Sn}_4\text{Bu}_8) \cdot 5\text{NH}_3$

a) Projektion auf die  $[ac]$ -Ebene

b) Gedrehter Ausschnitt aus a mit eingezeichneten Wasserstoffbrücken.

Keine Darstellung der Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen. Symmetrieoperationen zur

Generierung äquivalenter Atome: #3 =  $1-x, 1-y, -z$ ; #4 =  $3-x, 2-y, 1-z$ ; #5 =  $x, 1+y, z$ ;

#6 =  $2-x, 2-y, 1-z$ .

Abbildung 50 illustriert die entlang der kristallographischen *b*-Achse angeordneten Strukturelemente von  $\{[K(18\text{-Krone-6})]_2(18\text{-Krone-6})\}(\text{Sn}_4\text{Bu}_8) \cdot 5\text{NH}_3$ . Dabei wird die Anordnung von Kationkomplexsträngen und aufeinander gestapelten Stannidketten relativ zueinander deutlich. Die einzige Art elektrostatischer Wechselwirkungen zwischen den beiden ionischen Substrukturen findet man in Form von Wasserstoffbrücken. Eine Untersuchung der Abstände zwischen den geladenen, endständigen Sn-Atomen Sn(1) und Sn(3) mit geeigneten Wasserstoffatomen offenbart einen Unterschied zwischen den beiden Anion-„Sorten“: Die aus den Sn-Atomen Sn(1) und Sn(2) generierten Stannidketten bilden keine Wasserstoffbrücken aus, wohingegen das Polystannid mit dem Zinnatom Sn(3) eine Wasserstoffbrücke  $\text{N}(4)\text{--H}(4\text{C})\cdots\text{Sn}(3)$  generiert. Zusätzlich ist eine zweite D–H $\cdots$ A-Wechselwirkung zwischen Sn(3) und N(5) zu vermuten.

Mit Hilfe dieser Erkenntnis lässt sich nun auch der beträchtliche Unterschied zwischen den beiden Polystannid-„Sorten“ in Bezug auf die Abstände der jeweiligen terminalen Sn-Atome zu ihren benachbarten Sn-Atomen erklären ( $\text{Sn}(1)\text{--Sn}(2) = 2.923(1) \text{ \AA}$ ,  $\text{Sn}(3)\text{--Sn}(4) = 2.868(1) \text{ \AA}$ ). Die Ausbildung von Wasserstoffbrücken beim Sn(1) hat zur Folge, dass ein Teil der Elektronendichte des formal negativ geladenen Atoms Sn(3) vom Proton übernommen wird. Aufgrund der daraus resultierenden, geringeren Coulombabstoßung in der Zinn-Kette (die sich vor allem auf die endständigen Atome auswirkt) können die Sn-Atome kürzere Bindungen ausbilden. Im Gegensatz dazu führt die unvermindert hohe Elektronendichte an Sn(1) und seinen äquivalenten Atomen zu stärkerer elektrostatischer Abstoßung zwischen Sn(1) und Sn(2) und damit zu der längeren Sn–Sn-Bindung von  $2.923(1) \text{ \AA}$ . Die Stärke der Wasserstoffbrücke  $\text{N}(4)\text{--H}(4\text{C})\cdots\text{Sn}(3)$  reicht offensichtlich aus, um eine Differenz von  $5.5 \text{ pm}$  im Sn–Sn-Abstand der beiden aus zwei symmetrisch unabhängigen  $\text{Sn}_2\text{Bu}_4$ -Fragmenten generierten Anionen zu verursachen.

---

### 3.3.3 [K@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>Sn<sub>4</sub>Bu<sub>8</sub>

#### 3.3.3.1 Durchführung

Analog zur Darstellung von {[K(18-Krone-6)]<sub>2</sub>(18-Krone-6)}(Sn<sub>4</sub>Bu<sub>8</sub>) · 5NH<sub>3</sub> (Abschn. III.3.3.2) wurden Kalium (30 mg; 0.77 mmol), Polydibutylstannan (ca. 0.1 g) und 18-Krone-6 (135 mg; 0.511 mmol) in einem *Schlenk*-Gefäß vorgelegt. Zusätzlich kam jedoch auch [2.2.2]crypt (192 mg, 0.510 mmol) als zweites Chelatreagenz zum Einsatz. Der damit verbundene Gedanke war es, den simultanen Einfluss der beiden Liganden auf die Kristallisation möglicher Polystannide zu untersuchen.

In dem binnen weniger Wochen gelblich gefärbten Ansatz konnten nach fünf Monaten mehrere hellgelb-transparente, dünne Plättchen ausgemacht werden.

#### 3.3.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die hellgelben, kristallinen Plättchen zeigten sich mehr oder weniger stark verwachsen. Ein geeignet erscheinendes, kleines Plättchen wurde isoliert und einer Röntgenstrukturanalyse auf dem IPDS I unterzogen.

Der daraus erhaltene Datensatz wurde zunächst integriert und absorptionskorrigiert und in der triklinen Raumgruppe *P*-1 gelöst<sup>[44]</sup>. Dabei konnten zwei Sn-, ein K-, sechs O-, zwei N- sowie 34 C-Atome für die asymmetrische Einheit bestimmt werden, die allesamt auf der allgemeinen Lage *2i* zu finden sind. Diese wurden anisotrop verfeinert.<sup>[43]</sup> Die insgesamt 72 Wasserstoffatome der vier Phenylsubstituenten sowie der Kohlenstoffatome des [2.2.2]crypt-Moleküls wurden per HFIX-Befehl geometrisch konstruiert. Das Maximum der Restelektronendichte von 2.459 e·Å<sup>-3</sup> liegt 1.18 Å von Sn(2) entfernt.

Die Daten zur röntgenographischen Charakterisierung und zur Strukturlösung sind in Tabelle 36 aufgeführt.

**Tabelle 36:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_4\text{Bu}_8$ .

Summenformel	$\text{H}_{144}\text{K}_2\text{C}_{68}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Sn}_4$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1762.94
Kristallfarbe, Kristallform	orange, dünner Quader
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$Z$	1
$\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	1.309
$\rho_{\text{calc}}$ $[\text{mg}/\text{m}^3]$	1.375
$a$ $[\text{\AA}]$	11.094(2)
$b$ $[\text{\AA}]$	12.682(3)
$c$ $[\text{\AA}]$	16.050(3)
$\alpha$ $[\text{\circ}]$	72.80(3)
$\beta$ $[\text{\circ}]$	86.90(3)
$\gamma$ $[\text{\circ}]$	80.78(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	2129.3(7)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[\text{mm}]$	82.0
$\varphi$ -Inkrement $[\text{\circ}]$	0.8
$T$ $[\text{K}]$	123(2)
$F(000)$	914
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.4782, 0.7439
gemessene Reflexe	19399
unabhängige Reflexe	5859
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	2775
$R_{\text{int}}$	0.1523
$\theta$ -Bereich $[\text{\circ}]$ / Completeness	1.70 – 23.63 / 91.3
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.1423, 0.1962
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0760, 0.1741
GooF	0.860
Parameter / Restraints	410 / 0
Restelektronendichte $[\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	2.459 / –0.560

### 3.3.3.3 Strukturbeschreibung

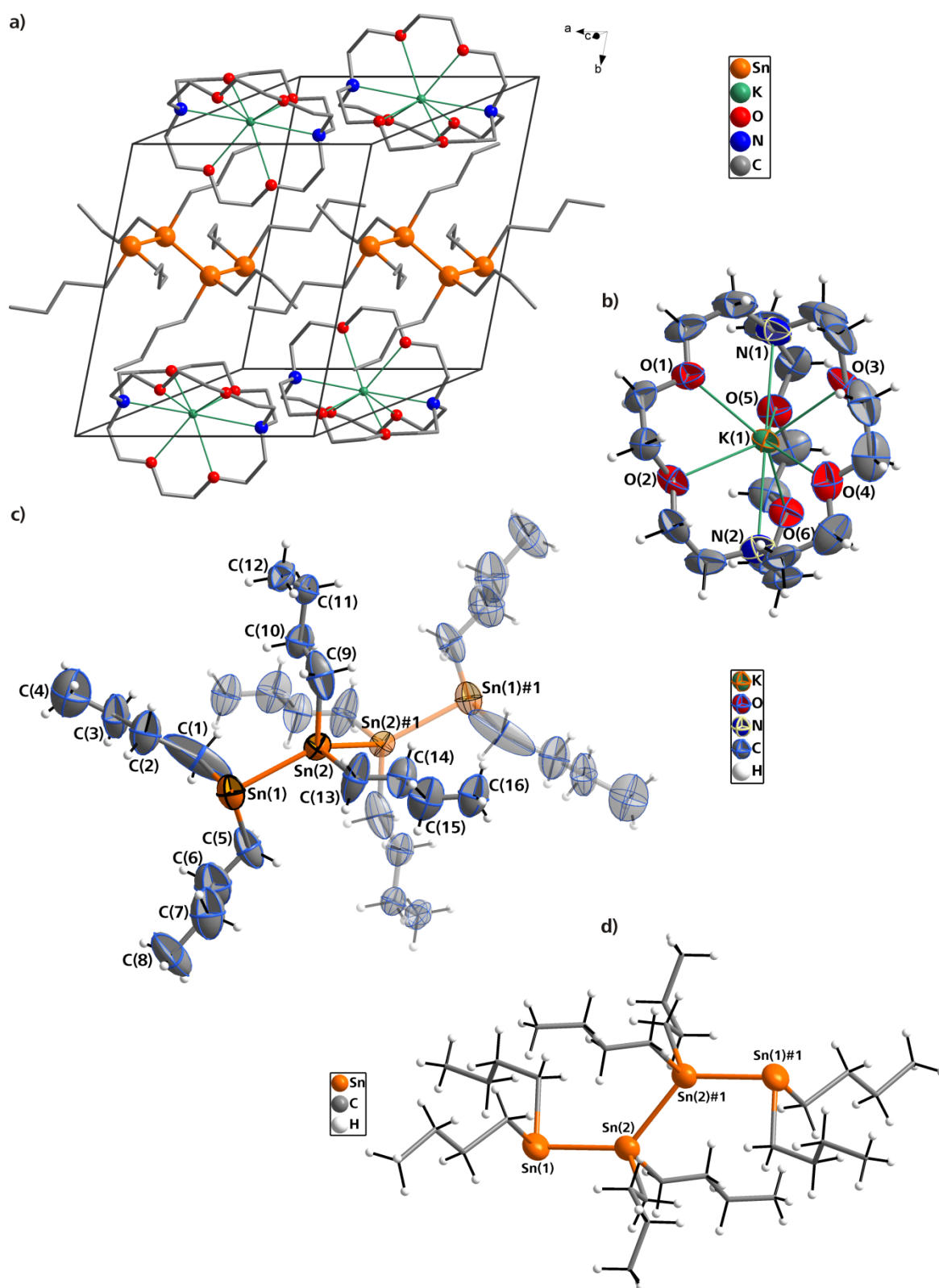
Wie der Summenformel von  $[K@[2.2.2]crypt]_2Sn_4Bu_8$  bereits zu entnehmen ist, sind in deren Elementarzelle (Abbildung 51a) zwei kationische  $[K@[2.2.2]crypt]^+$ -Komplexe sowie ein anionisches  $Sn_4Bu_8^{2-}$ -Polystannid enthalten. Letzteres liegt mit seinem Schwerpunkt auf einem Inversionszentrum und generiert sich somit aus dem  $Sn_2Bu_4$ -Fragment der asymmetrischen Einheit. Die Zinn-Zinn-Abstände belaufen sich auf 2.8465(15) Å für die beiden endständigen Sn–Sn-Bindungen sowie auf 2.835(2) Å für die mittlere Bindung. Dies stellt im Vergleich zu  $\{[K(18\text{-Krone-6})]_2(18\text{-Krone-6})\}(Sn_4Bu_8) \cdot 5NH_3$  einerseits tendenziell geringere Abstände dar, andererseits ist die Differenz zwischen terminaler und zentraler Bindung mit 11.5 pm deutlich geringer als in einer der Zinnketten der genannten Vergleichsverbindung mit 55.0 pm (Tabelle 45). Darauf soll in der abschließenden Diskussion nochmals näher eingegangen werden (III. 3.4.4).

Die Butylsubstituenten zweier benachbarter Zinnatome stehen wie in  $\{[K(18\text{-Krone-6})]_2(18\text{-Krone-6})\}(Sn_4Bu_8) \cdot 5NH_3$  jeweils in einer leicht verdrehten *trans*-Stellung zueinander, was in Abbildung 51d illustriert ist. Bei dieser Anordnung ist die Raumbeanspruchung der Butylreste maximal groß und somit energetisch günstig. Die Torsionswinkel von 177(1)° (C(1)–Sn(1)–Sn(2)–C(13)) und 163.3(7)° (C(5)–Sn(1)–Sn(2)–C(9)) lassen auf eine gestaffelte Konformation schließen, bei der die aliphatischen Substituenten jedoch geringfügig aus ihrer *trans*-Lage gedreht sind (ausgewählte Abstände und Winkel im  $Sn_4Bu_8^{2-}$ -Anion siehe Tabelle 37).

Darüber hinaus stechen die teils sehr großen Ellipsoide einiger der Kohlenstoffatome der Butylsubstituenten ins Auge (Abbildung 51c). Diese sind weniger durch thermische Schwingungen als vielmehr durch Fehlordnungen zu erklären. Die Butylgruppen bzw. manche ihrer Kohlenstoffatome sind in verschiedenen Elementarzellen an verschiedenen Orten anzutreffen (soweit es die Drehung um Einfachbindungen und stereochemische Anforderungen erlauben), was sich – in der Summe der dadurch stärker verteilten Elektronendichten – in den errechneten Auslenkungsparametern äußert. Es wurde versucht, die Fehlordnungen einiger der Kohlenstoffatome durch ein Splitatom-Modell zu beschreiben, was jedoch fehlschlug. Die Verfeinerung der gesplitteten Atome führte in diesen Fällen zu keiner verbesserten Beschreibung der Verbindung.

**Tabelle 37:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $[K@[2.2.2]crypt]_2Sn_4Bu_8$ . Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 2–x, 1–y, 1–z.

Abstände Anion	Sn(1)–Sn(2)	2.8465(15) Å	Sn(2)–Sn(2)#1	2.835(2) Å	Sn(1)–C(1)	2.10(3) Å
	Sn(1)–C(5)	2.222(19) Å	Sn(2)–C(9)	2.20(2) Å	Sn(2)–C(13)	2.245(16) Å
	C(1)–C(2)	1.75(4) Å	C(2)–C(3)	1.51(2) Å	C(3)–C(4)	1.55(3) Å
	C(5)–C(6)	1.51(2) Å	C(6)–C(7)	1.35(3) Å	C(7)–C(8)	1.60(3) Å
	C(9)–C(10)	1.49(2) Å	C(10)–C(11)	1.57(2) Å	C(11)–C(12)	1.51(2) Å
	C(13)–C(14)	1.35(2) Å	C(14)–C(15)	1.52(2) Å	C(15)–C(16)	1.39(2) Å
Abstände Kationenkomplex	K(1)–O(1)	2.794(10) Å	K(1)–O(2)	2.842(9) Å	K(1)–O(3)	2.835(11) Å
	K(1)–O(4)	2.797(11) Å	K(1)–O(5)	2.807(9) Å	K(1)–O(6)	2.844(9) Å
	K(1)–N(1)	3.024(14) Å	K(1)–N(2)	2.976(13) Å		
Winkel und Torsionswinkel	Sn(1)–Sn(2)–Sn(2)#1	126.69(6)°	C(1)–Sn(1)–Sn(2)	98.2(7)°		
	C(5)–Sn(1)–Sn(2)	95.6(4)°	C(1)–Sn(1)–C(5)	88.5(10)°		
	Sn(1)–Sn(2)–C(9)	116.9(5)°	Sn(1)–Sn(2)–C(13)	101.7(6)°		
	C(9)–Sn(2)–Sn(2)#1	101.9(4)°	C(13)–Sn(2)–Sn(2)#1	105.0(5)°		
	C(9)–Sn(2)–C(13)	95.7(8)°				
	C(1)–Sn(1)–Sn(2)–C(13)	177(1)°	C(5)–Sn(1)–Sn(2)–C(9)	163.3(7)°		



**Abbildung 51:** Elementarzelle sowie anionische und kationische Baueinheiten von  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_4\text{Bu}_8$ .

a) Elementarzelle mit zwei  $\text{Sn}_4\text{Bu}_8^{2-}$ -Polystannidketten sowie vier Kationkomplexen.

b) Kationische Subeinheit  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]^+$ ; Schwingungsellipsoide: 50 %.

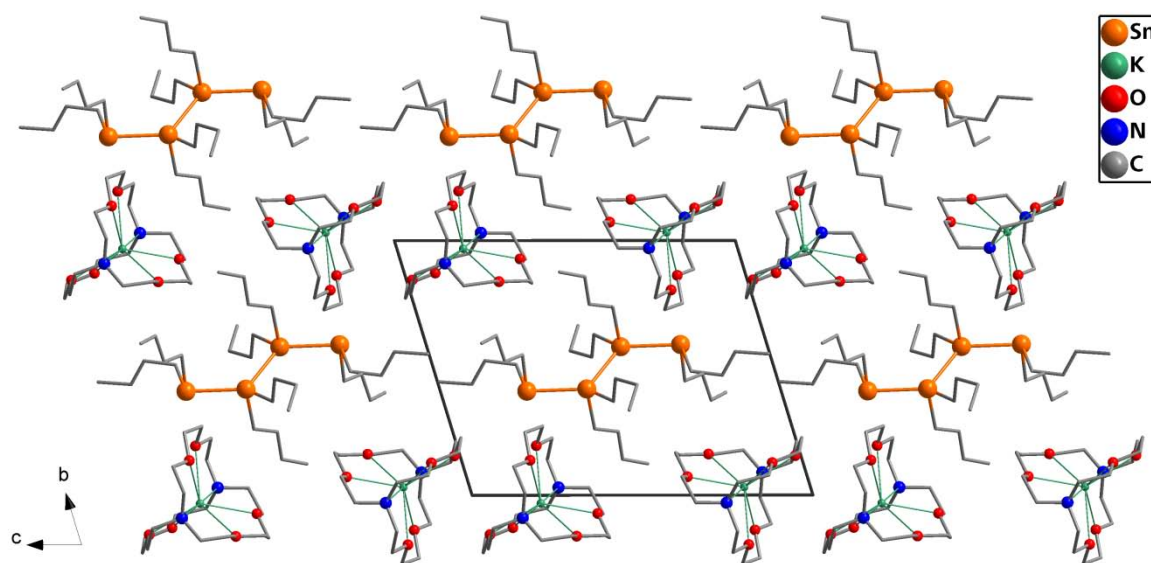
c)  $\text{Sn}_4\text{Bu}_8^{2-}$ -Anion in ORTEP-Darstellung. Der symmetriegenerierte, bildlich „hintere“ Teil ist in aufgehellt-transparenter Form illustriert. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

d) Vereinfachte Kugel-Stab-Darstellung des Oktabutyltetrastanniddianions.

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 2-x, 1-y, 1-z.

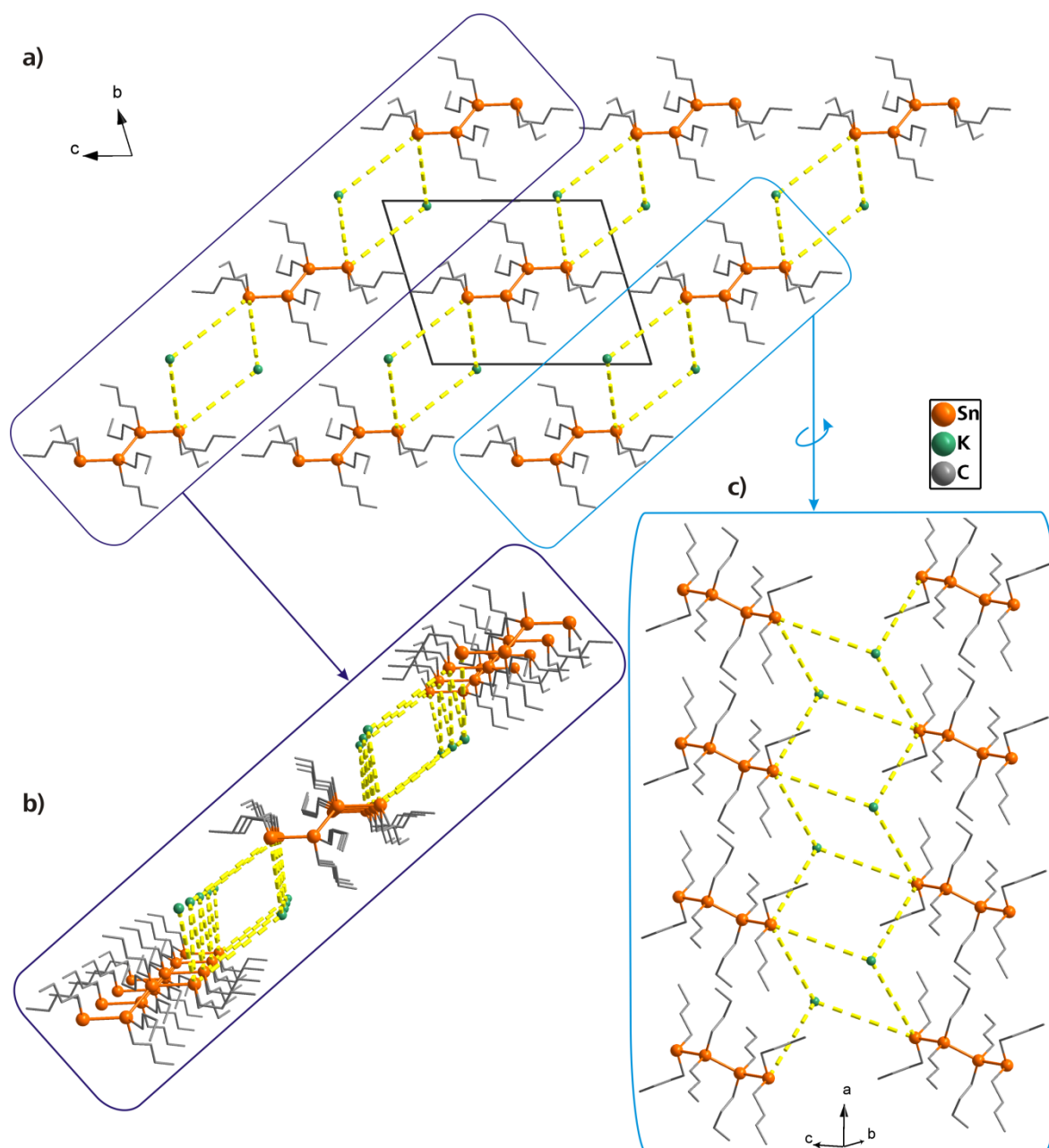


Der in Abbildung 51b gezeigte kationische Teil der Kristallstruktur besteht aus einem vollständigen Satz kristallographisch unabhängiger Atome. Die Kaliumatome bilden mit den anionischen Spezies keine direkten ionischen Wechselwirkungen aus. Dieser Abstinenz stärkerer, gerichteter Wechselwirkungen liegen womöglich einerseits der große Raumanpruch der sperrigen Butylgruppen, andererseits die Chelatisierung der Kaliumkationen durch [2.2.2]crypt-Moleküle zugrunde. Letztere weisen typischerweise ein solches Kristallisationsmuster auf, in dem sie vollständig ohne direkte Kontakte auskommen. Die anionischen Komponenten bilden – wie auch die kationischen Baueinheiten – zudem keinerlei Interaktionen untereinander aus. Als Folge dessen stapeln sich diese beiden Baueinheiten der Kristallstruktur entlang der kristallographischen *a*-Achse (Abbildung 52).



**Abbildung 52:** Stapelung der voneinander isolierten, anionischen und kationischen Subeinheiten in  $[K@[2.2.2]crypt]_2Sn_4Bu_8$  entlang der kristallographischen [100]-Richtung.

Die erwähnte „Umverteilung“ der positiven Ladung des K-Kations ist scheinbar ein stabilisierender Faktor für die Ausbildung dieser Kristallstruktur der Solvensmolekül-freien Verbindung. Denn anders als beispielsweise in den Ammoniakaten  $\{[K(18\text{-Krone-6})]_2(18\text{-Krone-6})\}(Sn_4Bu_8) \cdot 5NH_3$  (Abschnitt III. 3.3.2),  $[K(18\text{-Krone-6})(NH_3)_2]_2Sn_2Ph_4$ ,<sup>[117]</sup> oder in  $\{Ca(NH_3)_7[Sn_3Ph_6]\}_2 \cdot 7NH_3$ ,<sup>[117]</sup> wo Wasserstoffbrücken für eine zusätzliche Stabilisierung und Absättigung der negativen Ladung der terminalen Zinnatome der Polystannide sorgen, kommt es bei der Titelverbindung zu keinerlei solchen Wechselwirkungen. Die sehr regelmäßige Abfolge mit leicht zwischen die Stapel an Polystanniden geschobenen kationischen Baueinheiten (Abbildung 53c) verdeutlicht diese bestmögliche Ausfüllung des zwischen den sperrigen Polyzinnketten vorhandenen Raums durch die annähernd kugelförmigen  $[K@[2.2.2]crypt]^+$ -Kationenkomplexe.



**Abbildung 53:** Verdeutlichung der Sn-K-Packung in  $[K@[2.2.2]crypt]_2Sn_4Bu_8$ . Die gelb-gestrichelt eingezeichneten Verbindungen stellen hierbei keinerlei direkte Wechselwirkung dar, sondern dienen lediglich der Veranschaulichung der Raumaufteilung von Anion und Kationenkomplex (für welchen das K-Atom steht) in der Kristallstruktur.

**a)** Packung der anionischen und kationischen Komponenten in  $[K@[2.2.2]crypt]_2Sn_4Bu_8$  mit Blick entlang der kristallographischen  $[100]$ -Richtung.

**b)** Räumliche Darstellung eines Ausschnittes aus a.

**c)** Vergrößerte und gedrehte Darstellung eines Ausschnittes aus a, in der die bestmögliche Ausfüllung des zwischen den sperrigen Polyzinnketten vorhandenen Raums durch die  $[K@[2.2.2]crypt]^+$ -Kationenkomplexe (hier stellvertretend mit dem K-Atom illustriert) veranschaulicht ist.

### 3.4 Phenylsubstituierte Distannide

#### 3.4.1 $[K@[2.2.2]crypt]_2Sn_2Ph_4$

##### 3.4.1.1 Durchführung

Circa 25 ml flüssiges Ammoniak wurden auf die vorgelegten Edukte  $Ph_2SnCl_2$  (100 mg, 0.29 mmol), elementares Kalium (34 mg, 0.87 mmol) und [2.2.2]crypt (33 mg, 0.87 mmol) einkondensiert. Binnen weniger Tage bei  $-40\text{ }^{\circ}C$  konnte eine schwarz-blaue Lösung mit leichtem Rotstich beobachtet werden, die innerhalb von zwei Monaten zu einer tiefrot gefärbten Lösung reagierte. Nach dieser Zeit waren an der Glaswand bereits viele rote Kristalle zu erkennen.

##### 3.4.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Unter dem Stereobinokular erwiesen sich diese roten Kristalle als eine Vielzahl mit klar erkennbaren Flächen und Kanten gewachsener, rot-transparenter Quader. Ein mittelgroßes Exemplar wurde isoliert und für eine nachfolgende Röntgenstrukturanalyse präpariert. Aufgrund starker Eisbildung während der Messung (wohl auf sehr hohe Luftfeuchtigkeit zurückführbar) musste das Experiment etwas verfrüht abgebrochen werden, jedoch wurde die Vollständigkeit des Datensatzes als ausreichend genug bewertet.

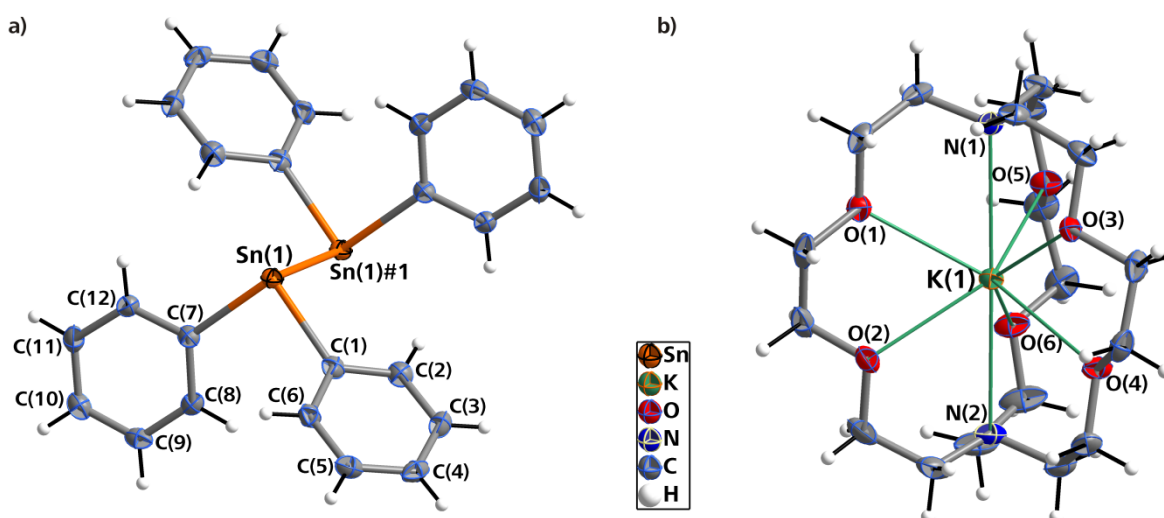
Nachdem in einem ersten Lösungsversuch die triklin Raumgruppe  $P-1$  bestimmt werden konnte, wurde der Datensatz mit X-Area<sup>[38]</sup> integriert und anschließend absorptionskorrigiert<sup>[39]</sup>. Die Lösung erfolgte mittels *charge flipping*<sup>[44]</sup> und bestätigte erneut die gefundene zentrosymmetrische Raumgruppe. In der sich anschließenden Verfeinerung mit ShelXL<sup>[43]</sup> wurden die Auslenkungsparameter der gefundenen Atome (ein Sn-, ein K-, zwei N-, sechs O- und 30 C-Atome) zur anisotropen Verfeinerung freigegeben. Die Wasserstoffatome an den Phenylsubstituenten sowie dem Cryptandmolekül wurden mit entsprechenden Reitermodellen (HFIX) geometrisch konstruiert und isotrop verfeinert.

**Tabelle 38:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ .

Summenformel	$\text{H}_{92}\text{K}_2\text{C}_{60}\text{N}_4\text{O}_{12}\text{Sn}_2$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1377.02
Kristallfarbe, Kristallform	rot-transparenter Quader
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$Z$	1
$\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	0.942
$\rho_{\text{calc}}$ $[\text{mg}/\text{m}^3]$	1.386
$a$ $[\text{\AA}]$	11.051(2)
$b$ $[\text{\AA}]$	11.787(2)
$c$ $[\text{\AA}]$	13.632(2)
$\alpha$ $[\circ]$	93.55(3)
$\beta$ $[\circ]$	106.90(3)
$\gamma$ $[\circ]$	101.77(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	1649.4(6)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[\text{mm}]$	60.0
$\varphi$ -Inkrement $[\circ]$	1.0
$T$ $[\text{K}]$	123(2)
$F(000)$	714
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.7949, 0.9167
gemessene Reflexe	27547
unabhängige Reflexe	7398
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5294
$R_{\text{int}}$	0.0609
$\theta$ -Bereich $[\circ]$ / Completeness	2.22 – 28.13 / 91.6
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0483, 0.0588
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0283, 0.0561
GooF	0.825
Parameter / Restraints	379 / 0
Restelektronendichte $[\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	0.657 / –0.366

### 3.4.1.3 Strukturbeschreibung

Der Satz kristallographisch unabhängiger Atome der Titelverbindung  $[K@[2.2.2]crypt]_2Sn_2Ph_4$  ist vollständig auf allgemeinen Lagen  $2i$  der zentrosymmetrischen Raumgruppe  $P-1$  lokalisiert. Das aus einer  $SnPh_2$ -Einheit über ein Inversionszentrum erzeugte Distannidion  $Sn_2Ph_4^{2-}$  (Abbildung 54a) besitzt eine zweifache, elektrisch negative Ladung. Diese kann leicht durch Anwendung des *Zintl-Klemm-Busmann*-Konzepts<sup>[35]</sup> errechnet werden. Demnach besitzen die beiden Zinnatome des hier betrachteten Organostannidmoleküls als Elemente der vierten Hauptgruppe eine Valenzelektronenzahl von fünf, da diese Atome lediglich drei kovalente Bindungen eingehen ( $8-N$ ,  $N = \text{Bindigkeit} = 3$ ). Jedes Sn-Atom hat folglich ein zusätzliches Elektron aufgenommen, woraus die einfach negative Ladung pro Metallatom resultiert. Es handelt sich offenbar um ein elektronenpräzises Anion.



**Abbildung 54:** Tetraphenyldistannididion  $Sn_2Ph_4^{2-}$  (a) und Kationenkomplex  $[K@[2.2.2]crypt]^+$  (b) in  $[K@[2.2.2]crypt]_2Sn_2Ph_4$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 39:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $[K@[2.2.2]crypt]_2Sn_2Ph_4$ . Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $2-x$ ,  $1-y$ ,  $-z$ .

Abstände Anion	Sn(1)–Sn(1)#1	2.9421(7) Å	Sn(1)–C(1)	2.256(3) Å	Sn(1)–C(7)	2.258(2) Å
	C(1)–C(2)	1.411(3) Å	C(2)–C(3)	1.388(4) Å	C(3)–C(4)	1.394(4) Å
	C(4)–C(5)	1.386(4) Å	C(5)–C(6)	1.394(4) Å	C(6)–C(1)	1.409(4) Å
	C(7)–C(8)	1.400(3) Å	C(8)–C(9)	1.401(3) Å	C(9)–C(10)	1.391(4) Å
	C(10)–C(11)	1.390(4) Å	C(11)–C(12)	1.403(3) Å	C(12)–C(7)	1.399(4) Å
Abstände Kationenkomplex	K(1)–O(1)	2.864(2) Å	K(1)–O(2)	2.844(2) Å	K(1)–O(3)	2.8154(18) Å
	K(1)–O(4)	2.8533(18) Å	K(1)–O(5)	2.844(2) Å	K(1)–O(6)	2.852(2) Å
	K(1)–N(1)	2.965(2) Å	K(1)–N(2)	2.967(2) Å		
Winkel	C(1)–Sn(1)–Sn(1)#1	96.42(7)°	C(7)–Sn(1)–Sn(1)#1	95.82(6)°		
	C(1)–Sn(1)–C(7)	95.48(9)°				

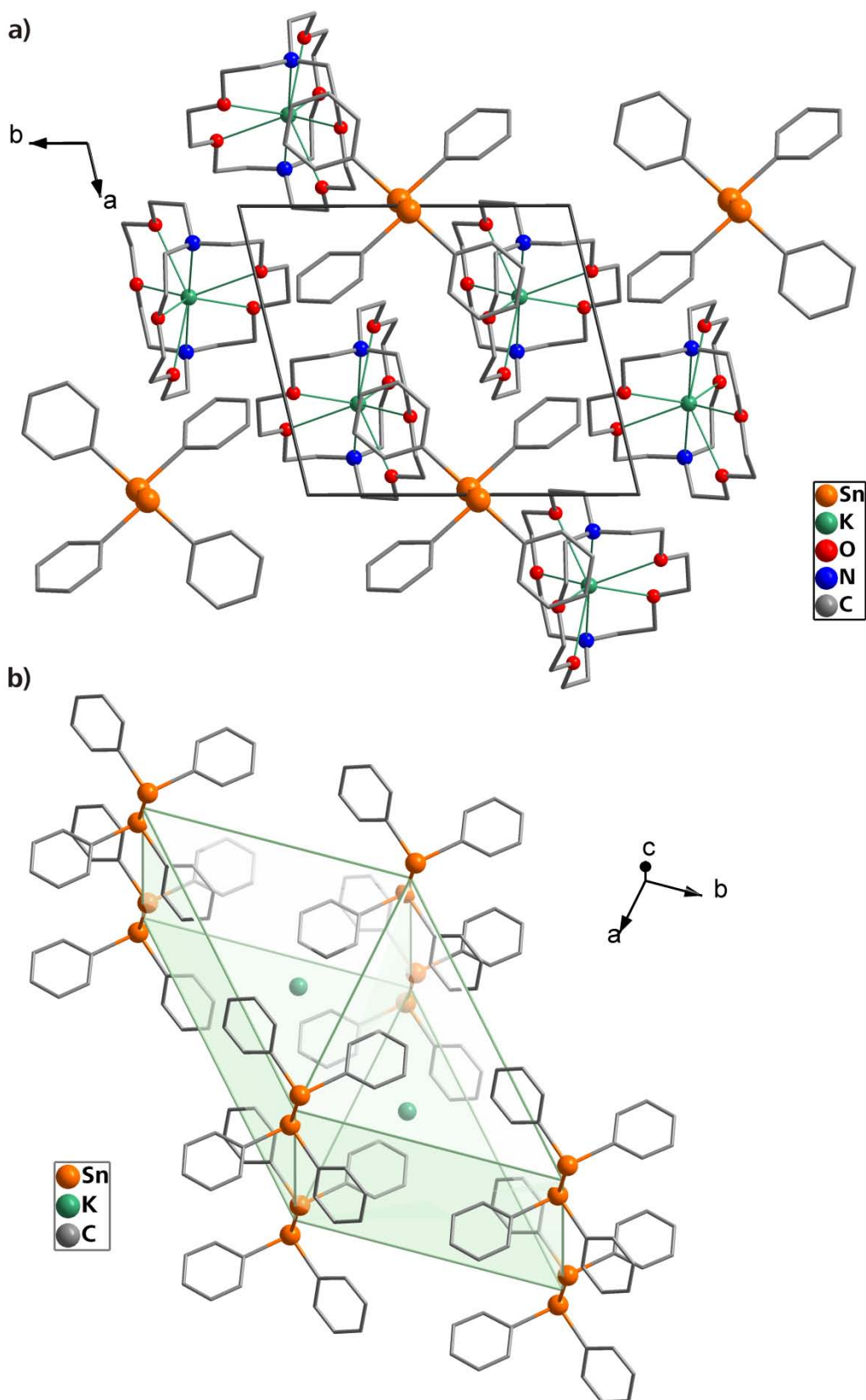
Bei Betrachtung der Molekülgestalt von  $Sn_2Ph_4^{2-}$  ist die *trans*-Konformation der Phenylsubstituenten ersichtlich, die sich aus der energetisch günstigsten Raumbeanspruchung der organischen Reste ergibt. Aufgrund der erwähnten Symmetriebeziehung messen die Torsionswinkel  $180^\circ$ , was auch in einigen anderen Verbindungen mit dem Tetraphenyldistannidion der Fall ist (Tabelle 45). Die unauffälligen Auslenkungsparameter der Sn- und C-Atome sprechen gegen eine auftretende Fehlordnung und somit für geringste bis gar keine Drehung um die Sn–C-Einfachbindungen im

Ionenkristall. Die drei Winkel zwischen den drei Bindungen des Zinnatoms messen ca.  $96^\circ$ , was die starke Abstoßung zwischen dem an den Zinnatomen lokalisierten, freien Elektronenpaar und der Bindungselektronenpaare unterstreicht. In Tabelle 39 sind weitere Abstände innerhalb des Stannids aufgeführt.

Wie bei den butylierten Polystanniden (s. Abschnitt III. 3.3) beobachtet wird, weist das phenylierte Anion  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  mit einem Sn–Sn-Abstand von  $2.9421(7) \text{ \AA}$  ebenfalls eine deutliche Aufweitung im Vergleich zur Elementmodifikation des  $\alpha$ -Zinns ( $2.810 \text{ \AA}$ )<sup>[138]</sup> auf. Es liegt vielmehr im Bereich der Bindungsabstände in  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Käfigen ( $2.9308(8) - 2.9633(8) \text{ \AA}$ )<sup>[140]</sup>. Eine Ursache hierfür lässt sich in der durch die zweifach negative Ladung stark erhöhten Coulombabstoßung im Distannid ausmachen. Selbst gegenüber Sn–Sn-Bindungslängen in den drei Ammoniakaten  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  ( $2.905(3) \text{ \AA}$ )<sup>[114]</sup>,  $[\text{Na}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  ( $2.9107(3) \text{ \AA}$ )<sup>[117]</sup> und  $[\text{K}(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  ( $2.909(1) \text{ \AA}$ )<sup>[115]</sup> enthaltenen Tetraphenyldistanniddianionen ist jenes im betrachteten  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  etwas elongiert (siehe hierzu auch Abschnitt III. 3.4.4).

Der auch aus  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_4\text{Bu}_8$  bekannte Kationkomplex  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]^+$  tritt in der Titelverbindung zweimal pro Anion auf, wobei hiervon nur ein kristallographisch unabhängiges Exemplar existiert. Die koordinativen K–O- und K–N-Wechselwirkungen belaufen sich auf  $2.8154(18) - 2.864(2) \text{ \AA}$  bzw. auf  $2.965(2)$  und  $2.967(2) \text{ \AA}$ , woraus auf eine nahezu zentrale Lage des Alkalimetallatoms im Chelatkäfig zu schließen ist (Abbildung 54b).

Eine Untersuchung der in der Kristallstruktur von  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  vorherrschenden Wechselwirkungen zeigt, dass keinerlei direkte ionische Kontakte zwischen der anionischen und der kationischen Baueinheit vorliegen. Ähnlich wie in  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_4\text{Bu}_8$  sorgt die durch das Chelatmolekül dissipierte Ladung des K-Kations für eine ausreichende Absättigung der negativen Ladung der anionischen Organozinnspezies und stabilisiert dadurch den kristallinen Aufbau der Verbindung. In dieser sind sowohl die Anionen als auch die Kationenkomplexe entlang der kristallographischen [001]-Richtung gestapelt, was in Abbildung 55a dargestellt ist. So ergibt sich eine geordnete Packung, in der die Kation-Anion-Kontakte möglichst groß sind. Dies wird dadurch erreicht, dass jeder der Kationenkomplexe von sechs Anionen in nahezu gleichem Abstand umgeben ist, woraus sich ein Polyeder von verzerrten trigonalen Prismen mit Distannidketten auf den sechs Ecken eines jeden der Sechseckflächen ergibt (Abbildung 55b). Sämtliche Prismen füllen den Raum durch allseitige Flächenverknüpfung vollständig aus. Im Umkehrschluss besitzt jedes der  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ -Anionen zwölf benachbarte kationische Baueinheiten, die wiederum ein verzerrtes, hexagonales Prisma ausbilden.



**Abbildung 55:** Packungsprinzip in  $[K@[2.2.2]crypt]_2Sn_2Ph_4$ .

**a)** Die anionischen und kationischen Baueinheiten sind jeweils entlang der kristallographischen [001]-Richtung (Blickrichtung) gestapelt und bilden keine direkten, ionischen Kontakte aus.

**b)** Der Kationenkomplex (in der Abbildung ist zur besseren Übersicht repräsentativ lediglich das Kaliumatom gezeigt) weist eine verzerrt trigonal prismatische Umgebung aus Distanniden auf.

### 3.4.2 $\{[\text{Rb@18-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$

#### 3.4.2.1 Durchführung

Unter der Argonatmosphäre eines Handschuhkastens wurden  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  (0.10 g, 0.29 mmol), elementares Rubidium (0.087 g, 1.0 mmol) und 18-Krone-6 (0.23 g, 0.87 mmol) in einem *Schlenk*-Gefäß vorgelegt. Anschließend kam es zum Einkondensieren von ca. 25 ml flüssigem Ammoniak. Acht Monate nach dieser Prozedur (Lagerung bei  $-40^\circ\text{C}$ ) konnten in der rot gefärbten Reaktionsmischung schwarz-rote Kristalle ausfindig gemacht werden.

#### 3.4.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die aus dem Bodensatz der Reaktionsmischung stammenden Kristalle waren in großer Zahl vorhandene rot-transparente Nadeln und Plättchen. Mehrere Orientierungsmessungen der nadelförmigen Spezies lieferten keinerlei Reflexe, woraufhin versucht wurde, eines der roten Plättchen zu charakterisieren. Dieses zeigte ebenfalls eine geringe Intensität, jedoch waren die erhaltenen Reflexe zu 85 % indizierbar. Nach einer anfänglichen Belichtungszeit von neunzehn Minuten wurde die Belichtungszeit der Messung am darauffolgenden Tag (bei  $40.0^\circ$  gemessenen  $\varphi$ -Kreises) ob geringer Intensitätswerte auf 26 Minuten angehoben. Zu einer weiteren Unterbrechung der Messung bei  $160.8^\circ$  führte eine extrem starke Eisbildung am Goniometerkopf. Versuche, dieses mit Hilfe eines Stückes heißen Metalls vorsichtig zu entfernen, gerieten möglicherweise zu einer geringen Auslenkung des Goniometerkopfes, woraufhin neu zentriert und eine dritte Messung am selben Kristall gestartet wurde. Auch die letzte Messung musste infolge mehrmaligen Auftretens des „Read-Out-Head“-Fehlers sowie erneuter Eisbildung bei  $64.8^\circ$  angehalten werden.

Die drei solchermaßen erhaltenen Datensätze ein und desselben Kristalls wurden jeweils integriert und unter Verwendung der IPDS I Software skaliert. Aus diesen Messungen wurden 9578, 30119 und 15643 Reflexe eingelesen, wovon insgesamt 36581 Reflexe in ein hkl-File geschrieben wurden. Die anschließende Lösung und Verfeinerung ergab jedoch in Bezug auf die Gütefaktoren nicht ganz zufriedenstellende Werte, zudem wurden Probleme in der Absorptionskorrektur beobachtet. Zusätzlich wurden die drei Datensätze auch mit der IPDS II-Software<sup>[38]</sup> unter Erzeugung eines HKLF5-Files skaliert. Dieses Vorgehen führte nur zu geringfügig besseren Gütefaktoren.

Aufgrund der vergleichsweise geringen Plattenanzahl zweier der Datensätze gegenüber der Messung über einen  $\varphi$ -Bereich von  $120^\circ$  wurde versucht, nur diesen letztgenannten Datensatz zu integrieren und einer numerischen Absorptionskorrektur zu unterziehen. Dies sowie die anschließende Lösung mit Superflip<sup>[44]</sup> und die Verfeinerung mit ShelXL<sup>[43]</sup> gelangen zufriedenstellend. Alle gefundenen Schweratome (2 Sn-, 2 Rb-, 12 O-, 9 N-, 48 C-Atome) konnten anisotrop verfeinert werden. Die Wasserstoffatome aller  $\text{sp}^2$ -hybridisierten C-Atome der Phenylringe sowie aller  $\text{sp}^3$ -hybridisierten C-Atome der [2.2.2]Cryptandmoleküle wurden mittels HFIX-Befehl konstruiert. Ebenso wurde für die H-Atome der unzweifelhaft an ein Rubidiumatom koordinierenden  $\text{NH}_3$ -Moleküle verfahren. Von drei Ammoniakmolekülen ( $\text{N}(1)\text{H}_3$ ,  $\text{N}(8)\text{H}_3$ ,  $\text{N}(9)\text{H}_3$ ) konnten keine H-Atome aus der Differenzfourieranalyse zugewiesen werden. Insbesondere trifft dies auf  $\text{N}(1)\text{H}_3$  zu, das exakt zwischen den beiden Rb-Atomen positioniert ist. Die Vielzahl an weitestgehend gleichmäßig verteilter Restelektronendichte um die beiden Sn-Atome sowie der GooF von 0.693 deuten auf Probleme in der Absorptionskorrektur hin, die jedoch nicht behoben werden konnten. Die Completeness weist mit 93.7 % einen passablen Wert auf. Abschließende Tests auf höhere Symmetrie (AddSym) sowie auf Verzwillingung (TwinRotMat) fielen negativ aus.

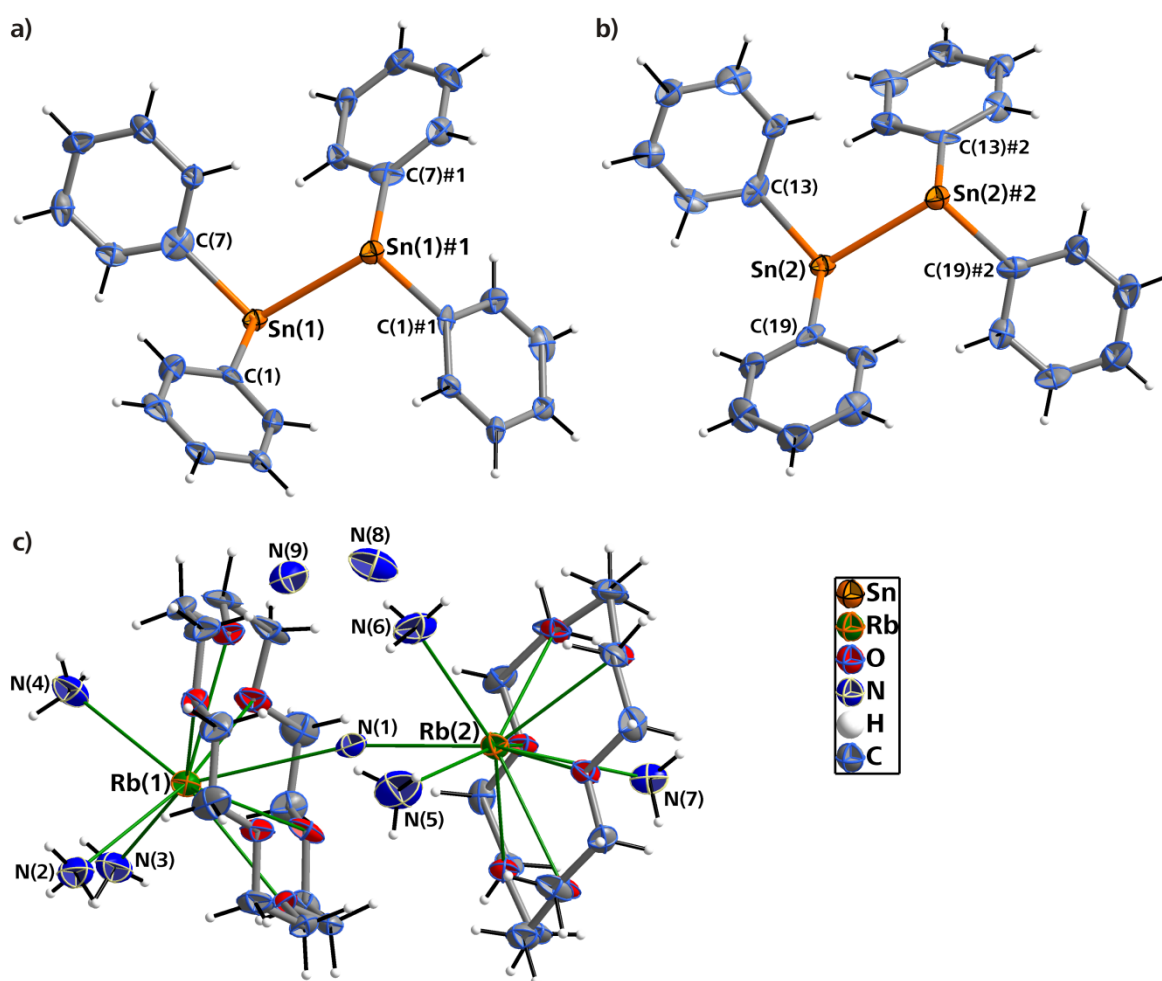


**Tabelle 40:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\{[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\} \text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Summenformel	$\text{H}_{95}\text{Rb}_2\text{C}_{48}\text{N}_9\text{O}_{12}\text{Sn}_2$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1398.69
Kristallfarbe, Kristallform	rot-transparentes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2/c$ (Nr. 13)
$Z$	4
$\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	1.641
$\rho_{\text{calc}}$ $[\text{mg}/\text{m}^3]$	2.185
$a$ $[\text{\AA}]$	24.349(5)
$b$ $[\text{\AA}]$	11.585(2)
$c$ $[\text{\AA}]$	23.150(5)
$\beta$ $[\text{\circ}]$	94.48(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	6510(2)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[\text{mm}]$	72.0
$\varphi$ -Inkrement $[\text{\circ}]$	0.8
$T$ $[\text{K}]$	123(2)
$F(000)$	2864
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.6433, 0.7759
gemessene Reflexe	27663
unabhängige Reflexe	10821
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4078
$R_{\text{int}}$	0.1361
$\theta$ -Bereich $[\text{\circ}]$ / Completeness	1.95 – 25.06 / 93.7
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.1612, 0.1248
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0561, 0.1010
Goof	0.693
Parameter / Restraints	664 / 0
Restelektronendichte $[\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	1.049 / –0.537

### 3.4.2.3 Strukturbeschreibung

Die in der Raumgruppe  $P2/c$  kristallisierende Verbindung  $\{[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  hat alle Atome auf allgemeinen Lagen  $4g$  positioniert. Unter Anwendung der Symmetrieeoperationen werden hierbei aus zwei symmetrisch unabhängigen  $\text{SnPh}_2$ -Einheiten zwei Tetraphenyldistannididnanionen generiert, welche in Abbildung 56a und b dargestellt sind. Typischerweise nehmen die Phenylsubstituenten der  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ -Ionen eine *trans*-Konformation ein, wobei die Torsionswinkel  $165.1(4)^\circ$  ( $\text{Sn}(1)$ -Anion) und  $176.6(5)^\circ$  ( $\text{Sn}(2)$ -Anion) betragen. Die C–C-Abstände der organischen Reste liegen im erwarteten Bereich von  $1.347(18)$ – $1.414(17)$  Å. Ungewöhnlich erscheinen dagegen die unterschiedlich langen Sn–Sn-Bindungen von  $2.9456(16)$  Å ( $\text{Sn}(1)$ – $\text{Sn}(1)\#1$ ) und  $2.9126(17)$  Å ( $\text{Sn}(2)$ – $\text{Sn}(2)\#2$ ), zumal die beiden Stannidmoleküle eine sehr ähnliche Umgebung aufweisen (Abbildung 56a). Ein möglicher Erklärungsansatz für diese Beobachtung soll im Fortlauf der vorliegenden Strukturbeschreibung diskutiert werden. Weitere Abstände und Winkel beider Anionen finden sich in Tabelle 41 aufgelistet.



**Abbildung 56:** Die beiden aus  $\text{Sn}(1)\text{Ph}_2$  (a) und  $\text{Sn}(2)\text{Ph}_2$  (b) generierten Distannidnanionen sowie der  $\{[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}^{2+}$ -Kationenkomplex (c) mitsamt der beiden Kristallammoniakmoleküle N(8) und N(9) in  $\{[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ . Zugehörige Abstände und Winkel siehe Tabelle 41. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome:  $\#1 = 2-x, y, 0.5-z$ ;  $\#2 = 1-x, y, 0.5-z$ .

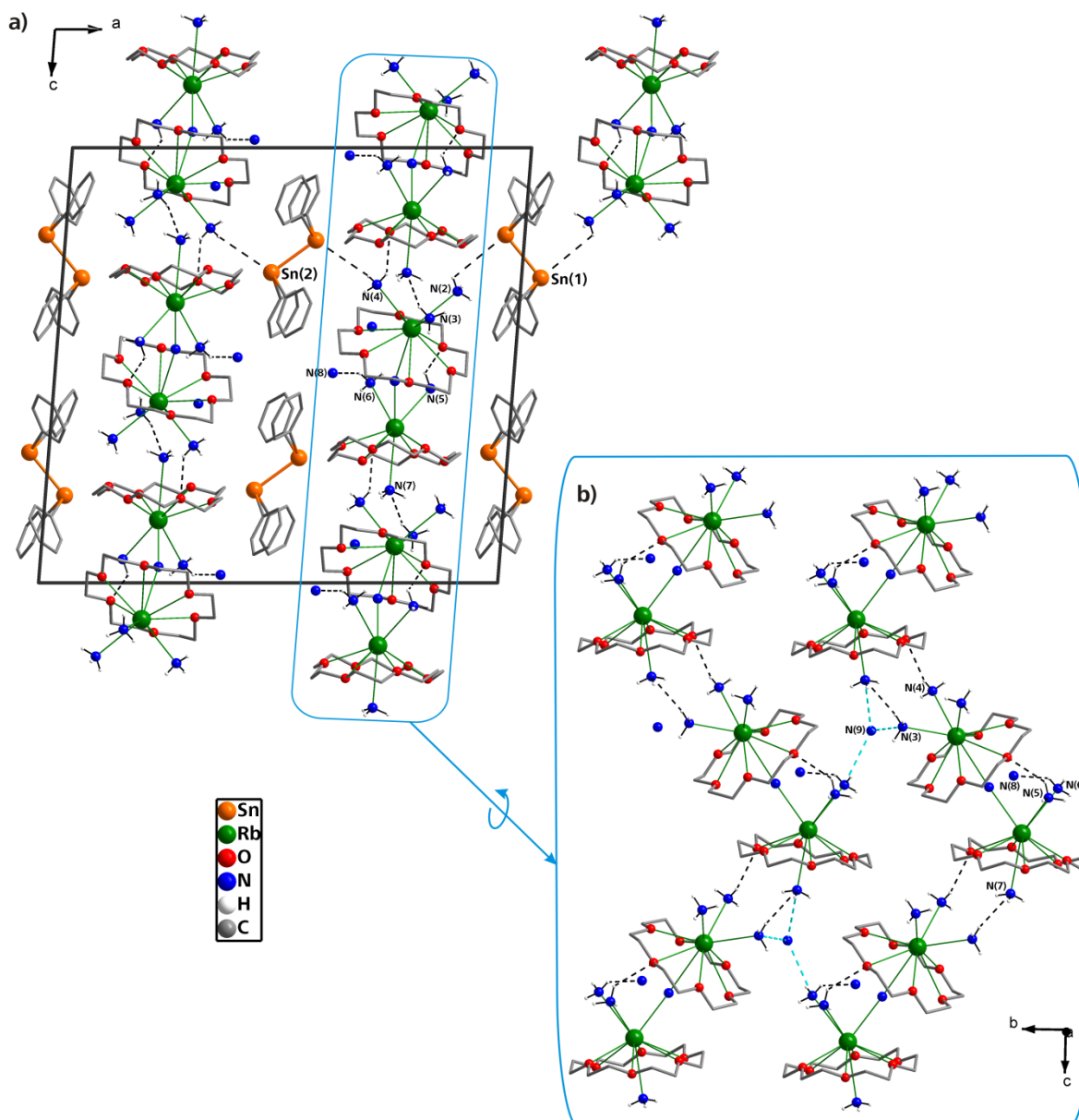
**Tabelle 41:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $\{[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$   
Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 2–x, y, 0.5–z; #2 = 1–x, y, 0.5–z.

Anion- Abst.	<b>Sn(1)–Sn(1)#1</b>	2.9456(16) Å	<b>Sn(2)–Sn(2)#2</b>	2.9126(17) Å	<b>Sn(1)–C(1)</b>	2.236(12) Å
	<b>Sn(1)–C(7)</b>	2.230(14) Å	<b>Sn(2)–C(13)</b>	2.256(13) Å	<b>Sn(2)–C(19)</b>	2.244(13) Å
Abstände Kationen- komplex	<b>Rb(1)–O(1)</b>	3.187(10) Å	<b>Rb(1)–O(2)</b>	3.128(9) Å	<b>Rb(1)–O(3)</b>	3.093(8) Å
	<b>Rb(1)–O(4)</b>	3.036(10) Å	<b>Rb(1)–O(5)</b>	3.353(9) Å	<b>Rb(1)–O(6)</b>	3.106(6) Å
	<b>Rb(1)–N(1)</b>	3.459(12) Å	<b>Rb(1)–N(2)</b>	3.134(10) Å	<b>Rb(1)–N(3)</b>	3.141(15) Å
	<b>Rb(1)–N(4)</b>	3.239(13) Å	<b>Rb(2)–N(1)</b>	3.082(12) Å	<b>Rb(2)–N(5)</b>	3.135(17) Å
	<b>Rb(2)–N(6)</b>	3.345(13) Å	<b>Rb(2)–N(7)</b>	3.359(13) Å		
	<b>Rb(2)–O(7)</b>	3.101(9) Å	<b>Rb(2)–O(8)</b>	3.186(9) Å	<b>Rb(2)–O(9)</b>	3.035(7) Å
	<b>Rb(2)–O(10)</b>	3.168(9) Å	<b>Rb(2)–O(11)</b>	2.984(10) Å	<b>Rb(2)–O(12)</b>	3.181(7) Å
(Torsions-)Winkel	<b>C(1)–Sn(1)–Sn(1)#1</b>	96.4(3)°	<b>C(13)–Sn(2)–Sn(2)#2</b>	93.8(3)°		
	<b>C(7)–Sn(1)–Sn(1)#1</b>	100.9(3)°	<b>C(19)–Sn(2)–Sn(2)#2</b>	100.9(3)°		
	<b>C(1)–Sn(1)–C(7)</b>	94.0(5)°	<b>C(13)–Sn(2)–C(19)</b>	96.4(4)°		
	<b>C(1)–Sn(1)–Sn(1)#1–C(7)#1</b>	165.1(4)°	<b>C(13)–Sn(2)–Sn(2)#2–C(19)#2</b>	176.6(5)°		
	<b>C(7)–Sn(1)–Sn(1)#1–C(1)#1</b>	165.1(4)°	<b>C(19)–Sn(2)–Sn(2)#2–C(13)#2</b>	176.6(5)°		

Der zu den Stannidanionen als Gegenion fungierende Kationenkomplex  $\{[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}^{2+}$  (Abbildung 56c, Tabelle 41) baut sich aus zwei identisch ausgerichteten, jedoch leicht zueinander verkippten  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]^+$ -Einheiten auf, deren Koordinationssphären über Ammoniakmoleküle verbunden sowie auf den ersten Blick nach „außen“ hin abgeschlossen sind. In unmittelbarer Nähe befinden sich die beiden Kristallammoniakmoleküle N(8)H<sub>3</sub> und N(9)H<sub>3</sub>. Wie gewöhnlich zeigen die Rb-Kationen aufgrund ihres größeren Raumanspruches eine Auslenkung aus den Kronenetherebenen. Rb(2) nimmt einen Abstand von 1.384(4) Å von einer Ebene durch das chelatisierende 18-Krone-6-Molekül ein und koordiniert näher an N(1) (3.082(12) Å), während Rb(1) einen größeren Abstand zu N(1) (3.459(12) Å) sowie eine stärkere Auslenkung aus der Kronenetherebene (1.468(4) Å) aufweist. Die tatsächliche Ausrichtung von N(1)H<sub>3</sub> bleibt diskutabel, denkbar erscheint jedoch eine Koordination über das freie Elektronenpaar des Stickstoffatoms N(1) an Rb(2) unter daraus folgender Ausbildung von N–H···O-Wasserstoffbrücken mit den Sauerstoffatomen des 18-Krone-6-Moleküls um Rb(1). Aufgrund der diffusen Elektronendichteverteilung um das betreffende Ammoniakmolekül kann in dieser Hinsicht jedoch keine endgültige Aussage getroffen werden. In ähnlicher Weise könnte auch N(7) über seine H-Atome mit dem direkt angrenzenden Chelatmolekül wechselwirken, anstatt mit Rb(2) in Kontakt zu treten. Auch hier konnten die Wasserstoffatome nicht aus den Fourierkarten ermittelt werden.

Eine Miteinbeziehung von Wasserstoffbrücken in die Strukturdiskussion der Titelverbindung erlaubt es, ein erweitertes räumliches Verknüpfungsprinzip anzunehmen. So bewirken N–H···O- und N–H···N-Wechselwirkungen die Verknüpfung der Kationenkomplexe zu unendlichen, zig-zag-förmigen Strängen  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7^{2+}$ , welche entlang der kristallographischen [001]-Richtung verlaufen (Abbildung 57a und b; Abstandswerte siehe Tabelle 42). Auch in  $[\text{A}'(18\text{-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  (mit A' = Na<sup>[117]</sup>, K<sup>[115]</sup>) organisieren sich die jeweiligen kationischen Baueinheiten zu unendlichen Strängen  $[\text{A}'@18\text{-Krone-6}](\text{NH}_3)_2^+$ . Des Weiteren wird angenommen, dass sich die Stränge in  $\{[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  untereinander über H-Brücken zu einer Art Kationenschicht verbinden, die parallel zur [bc]-Ebene ausgerichtet ist (Abbildung 57b). Für solchermaßen wirkende Wasserstoffbrücken könnte womöglich N(9) als Protonendonator verantwortlich zeichnen. Diese Vermutung lässt sich jedoch angesichts der Tatsache, dass keine

sinnvollen H-Positionen an N(9) lokalisiert und verfeinert werden konnten, nicht endgültig verifizieren.



**Abbildung 57:** a) Packungsprinzip in  $\{[Rb@18\text{-Krone-6}]_2(NH_3)_7\}Sn_2Ph_4 \cdot 2NH_3$  unter Einbeziehung von N–H...O- und N–H...N-Wasserstoffbrücken. Die schwachen N–H...Sn-Wasserstoffbrücken zweier Anionen sind ebenfalls eingezeichnet.

b) Vergrößerter und gedrehter Ausschnitt aus a, der die zig-zag-förmigen, unendlich-1-dimensionalen  $[Rb@18\text{-Krone-6}]_2(NH_3)_7$ -Stränge zeigt, die sich womöglich über von N(9)H<sub>3</sub> initiierte Wasserstoffbrücken zu 2-dimensionalen Schichten organisieren. Für letzteren Fall denkbare Wechselwirkungen sind in hellblau gestrichelten Verbindungen illustriert. Dazugehörige Abstandswerte siehe Tabelle 42; Darstellung ohne Wasserstoffatome an den C-Atomen.

Diese Kationenschichten sind durch Anionen, die untereinander keinerlei Wechselwirkung eingehen, voneinander separiert (Abbildung 57a). Bei näherer Untersuchung der Anionenumgebung treten zudem keinerlei direkte Kontakte zwischen den positiv geladenen Rb-Atomen und den negativ geladenen Sn-Atomen zu Tage, jedoch legen die Ausrichtungen benachbarter NH<sub>3</sub>-Moleküle eine Ausbildung von N–H...Sn-Wechselwirkungen nahe, wie sie bereits aus einigen Organostannidammoniakaten bekannt sind<sup>[115,117]</sup>. Die Summe der Van-der-Waals-Radien ( $W(H) = 1.2$ ,  $W(Sn) = 2.2$  Å) wird dabei leicht überschritten, weshalb eine Einordnung als sehr

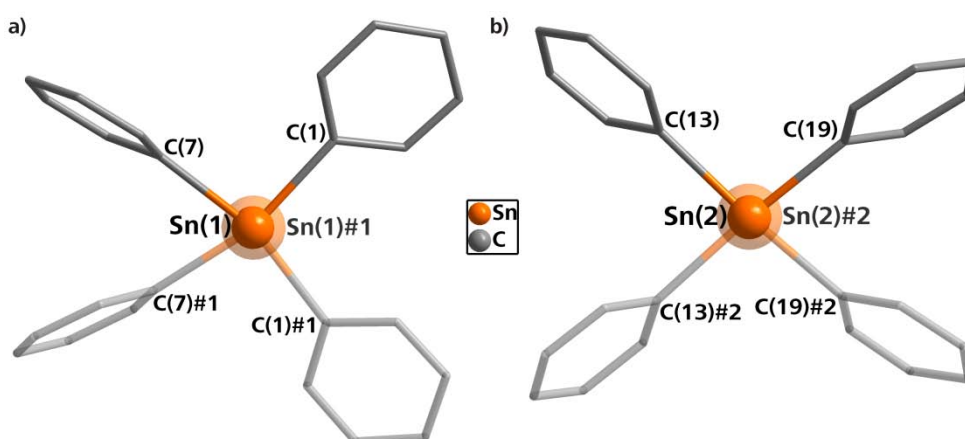
schwache Wasserstoffbrücken erfolgt. Insbesondere die H-Brücke, welche mit Sn(1) wechselwirkt, ist mit einem H···Sn-Abstand von 3.62 Å und einem N–H–Sn-Winkel von 104.7° nur mit Einschränkung als solche zu bezeichnen. Dagegen weist der Kontakt N(4)H<sub>3</sub>···Sn(2) Werte auf, welche eher als Wasserstoffbrücke klassifiziert werden können. Gerade diese Diskrepanz der Ammoniak-Zinn-Kontakte könnte für die oben angesprochenen, unterschiedlich langen Sn–Sn-Bindungen verantwortlich zeichnen. Denn aufgrund der aus der schwächeren H-Brücke resultierenden, geringeren Verlagerung von Elektronendichte aus dem Sn(1)-Distannid ist dort eine höhere Coulombabstoßung zu vermuten, was wiederum zu größeren Zinn–Zinn-Bindungsabständen führen würde.

**Tabelle 42:** Wasserstoffbrücken in {[Rb@18-Krone-6]<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>}Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub> · 2NH<sub>3</sub>

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 2–x, y, 0.5–z; #2 = 1–x, y, 0.5–z; #3 = x, 1–y, –0.5+z.

	D–H···A	d(H···A) [Å]	d(D···A) [Å]	(DHA) [°]
Wasserstoffbrücken bzw. Schwache Wechselwirkungen	N(2)–H(2A)–Sn(1)#1	3.62	3.944(11)	104.7
	N(3)–H(3A)–N(7)#3	2.57	3.407(18)	156.6
	N(4)–H(4C)–Sn(2)#2	3.56	4.349(12)	148.8
	N(4)–H(4A)–O(8)#3	2.49	3.261(17)	145.9
	N(5)–H(5A)–O(5)	2.68	3.24(2)	122.1
	N(6)–H(6B)–N(8)	2.38	3.139(17)	143.8

Darüber hinaus ließe sich auch aus der Molekülgestalt der beiden Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub><sup>2–</sup>-Anionen auf die beobachteten, divergierenden Bindungslängen schließen. Die schon erwähnten, voneinander abweichenden Torsionswinkel von 165.1(4)° (Sn(1)-Anion) und 176.6(5)° (Sn(2)-Anion) manifestieren sich in einer unterschiedlichen Konformation der Phenylsubstituenten. Abbildung 58 illustriert diese Feststellung. Dabei fällt auf, dass die organischen Reste des Sn(1)-Anions deutlich stärker aus einer idealen *trans*-Stellung verdreht sind, als jene im Sn(2)-Anion. Eine denkbare Folge dieser unterschiedlichen Konformationen könnte eine geringere Wechselwirkung der Sigma-Orbitale der Sn-Atome sein, was in einen instabilisierenden und damit verlängernden Effekt auf die Sn–Sn-Bindung resultierte. Dies entspricht dem beobachteten größeren Sn–Sn-Abstand im Sn(1)-Anion.



**Abbildung 58:** Die beiden aus Sn(1)Ph<sub>2</sub> (a) und Sn(2)Ph<sub>2</sub> (b) generierten Distannidanionen mit Blick entlang der Sn–Sn-Bindung zur Verdeutlichung der voneinander abweichenden Konformationen. Die in den Abbildungen hinteren SnPh<sub>2</sub>-Einheiten sind heller dargestellt, das jeweils dazugehörige Sn-Atom ist zudem vergrößert.

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 2–x, y, 0.5–z; #2 = 1–x, y, 0.5–z.

### 3.4.3 [Cs@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub> · NH<sub>3</sub>

#### 3.4.3.1 Durchführung

Für die hier vorgestellte Reaktion wurden 0.10 g Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (0.29 mmol), 0.020 g elementares Cäsium (1.5 mmol) und 0.33 g [2.2.2]crypt (0.87 mmol) in ein Reaktionsgefäß eingewogen. Als Lösungsmittel wurde flüssiges Ammoniak (ca. 20 ml) aufkondensiert.

Nach zwei Monaten Lagerung bei –40 °C enthielt das *Schlenk*-Gefäß eine dunkelrote Suspension mit rotem Bodensatz. Darüber hinaus konnten augenscheinlich dunkelrote Kristalle an der Glaswand ausgemacht werden.

#### 3.4.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Bei näherer Untersuchung des Bodensatzes sowie der an der Gefäßwand gewachsenen Kristallite mit Hilfe des Stereobinokulars konnten neben großen Mengen feinen, roten Pulvers auch vereinzelt auftretende, sehr kleine, stark verwachsene, rote Nadeln aufgefunden werden. Die Indizierungsversuche im Rahmen mehrerer Orientierungsmessungen an verschiedenen Exemplaren der beschriebenen Kristalle blieben jedoch erfolglos.

Darüber hinaus konnten jedoch im Bodensatz der Reaktionsmischung auch kleine, rote Plättchen lokalisiert werden. Eine Indizierung dieser erschien zunächst kaum möglich. Erst als zwei Monate später erneute Anstrengungen unternommen wurden, gelang es schließlich, ein mittelgroßes, längliches, rotes Plättchen zu isolieren und die Reflexe in den Beugungsbildern zu 95 % zu indizieren. Daraufhin erfolgte eine Messung an der IPDS I.

Die erhaltenen Daten wurden integriert, absorptionskorrigiert und mittels *charge flipping*<sup>[44]</sup> in der zentrosymmetrischen Raumgruppe *P*–1 gelöst. Eine mit ShelXL<sup>[43]</sup> durchgeführte Verfeinerung lieferte ein Cs-, ein Sn-, 28 C-, sechs O- sowie drei N-Atome. Das Stickstoff N(3) befand sich dabei mit einem Besetzungsfaktor von 1 sehr nahe an einer speziellen Lage (Inversionszentrum), was sich einerseits in sehr großen anisotropen Auslenkungsparameter zeigte, andererseits zu einem chemisch nicht sinnvollen, bindungsähnlichen Abstand zwischen dem asymmetrischen N(3)-Atom sowie seiner symmetriegenerierten Entsprechung führte. Es wurde daher eine Orientierungsfehlordnung dieses Stickstoffatoms um die spezielle Lage angenommen. Dieser Annahme wurde mit einem „PART –1“-Befehl für N(3) begegnet, womit der Besetzungsfaktor auf 0.5 gesetzt werden musste und eine Beeinflussung der nahe gelegenen Stickstoffatome im gerechneten Modell ignoriert wird. Ein in der Folge von ShelX vorgeschlagenes Splitatommodell einer möglichen, zusätzlichen Lagefehlordnung von N(3) führte zu verschlechterten Werten, weshalb dieses nicht aufgegriffen wurde.

Für die C-Atome des [2.2.2]crypt-Moleküls sowie der vier Phenylsubstituenten erfolgte eine geometrische Konstruktion der H-Atome, womit insgesamt 46 H-Atome einer isotropen Verfeinerung unterzogen wurden. Für N(3) konnten hingegen keinerlei Wasserstoffatome lokalisiert werden.

Die Angaben zur röntgenographischen Charakterisierung von [Cs@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub> · NH<sub>3</sub> können Tabelle 43 entnommen werden.

---

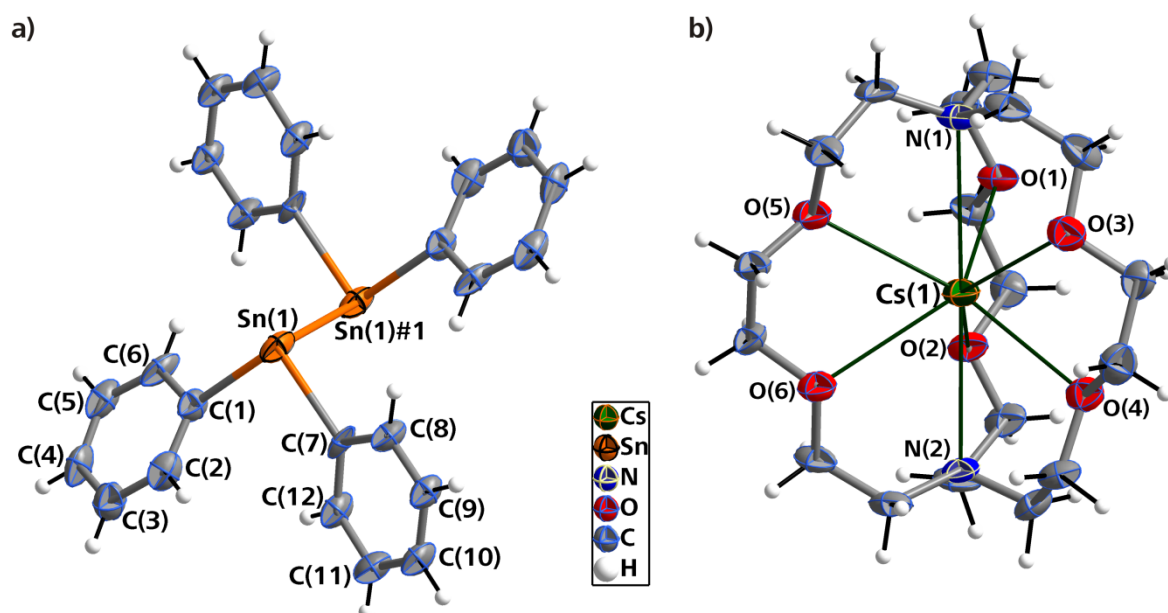
**Tabelle 43:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ .

Summenformel	$\text{H}_{95}\text{Cs}_2\text{C}_{60}\text{N}_5\text{O}_{12}\text{Sn}_2$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1581.64
Kristallfarbe, Kristallform	rotes Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$Z$	1
$\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	1.843
$\rho_{\text{calc}}$ $[\text{mg}/\text{m}^3]$	1.538
$a$ $[\text{\AA}]$	11.520(2)
$b$ $[\text{\AA}]$	13.069(3)
$c$ $[\text{\AA}]$	13.449(3)
$\alpha$ $[\text{\circ}]$	62.50(3)
$\beta$ $[\text{\circ}]$	73.73(3)
$\gamma$ $[\text{\circ}]$	75.13(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	1704.7(6)
Röntgenquelle	$\text{MoK}\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[\text{mm}]$	60.0
$\varphi$ -Inkrement $[\text{\circ}]$	1.2
$T$ $[\text{K}]$	123(2)
$F(000)$	796
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.7535, 0.8148
gemessene Reflexe	20184
unabhängige Reflexe	7315
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3320
$R_{\text{int}}$	0.1138
$\theta$ -Bereich $[\text{\circ}]$ / Completeness	2.30 – 27.83 / 90.3
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.1220, 0.1155
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0498, 0.0979
Goof	0.768
Parameter / Restraints	388 / 0
Restelektronendichte $[\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	1.044 / –1.078



### 3.4.3.3 Strukturbeschreibung

Wie in  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  (III. 3.4.1) und  $\{[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  (III. 3.4.2) weist auch das einmal pro Elementarzelle vorhandene Tetraphenyldistannididion in  $[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$  eine *trans*-Konformation der organischen Reste auf (Abbildung 59a). Die Torsionswinkel betragen aufgrund des auf der Sn–Sn-Bindungsachse lokalisierten Inversionszentrums  $180^\circ$ . Die Sn–Sn-Bindungslänge von  $2.9630(19)$  Å im  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ -Ion stellt indes den bis dato längsten, in kovalenten *catena*-Organozinnverbindungen gefundenen Zinn–Zinn-Abstand dar. Selbst in den Tetrastannidammoniakaten  $\text{Rb}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  (gemittelte Sn–Sn-Abstände =  $2.925$  Å) und  $\text{Cs}_4\text{Sn}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  ( $2.950$  Å)<sup>[140]</sup> kann eine ähnliche Tendenz (vgl. Tabelle 45) beobachtet werden, dass größere / „weichere“ Alkalimetalle längere Intracusterabstände bedingen. Trotzdem kann ein solcher Trend kaum verallgemeinert werden, spielen doch in den meisten Fällen – insbesondere in Solvatverbindungen – zahlreiche strukturbildende Effekte eine Rolle, so dass der Einfluss der Alkalimetalle bzw. der komplexierten Alkalimetalle auf intramolekulare Abstände innerhalb der koordinierten Anionen nur schwerlich bestimmbar ist.



**Abbildung 59:** Tetraphenyldistannididion  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$  (a) und Kationenkomplex  $[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]^+$  in  $[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 44:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ . Symmetrieeoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $1-x, -y, 1-z$ .

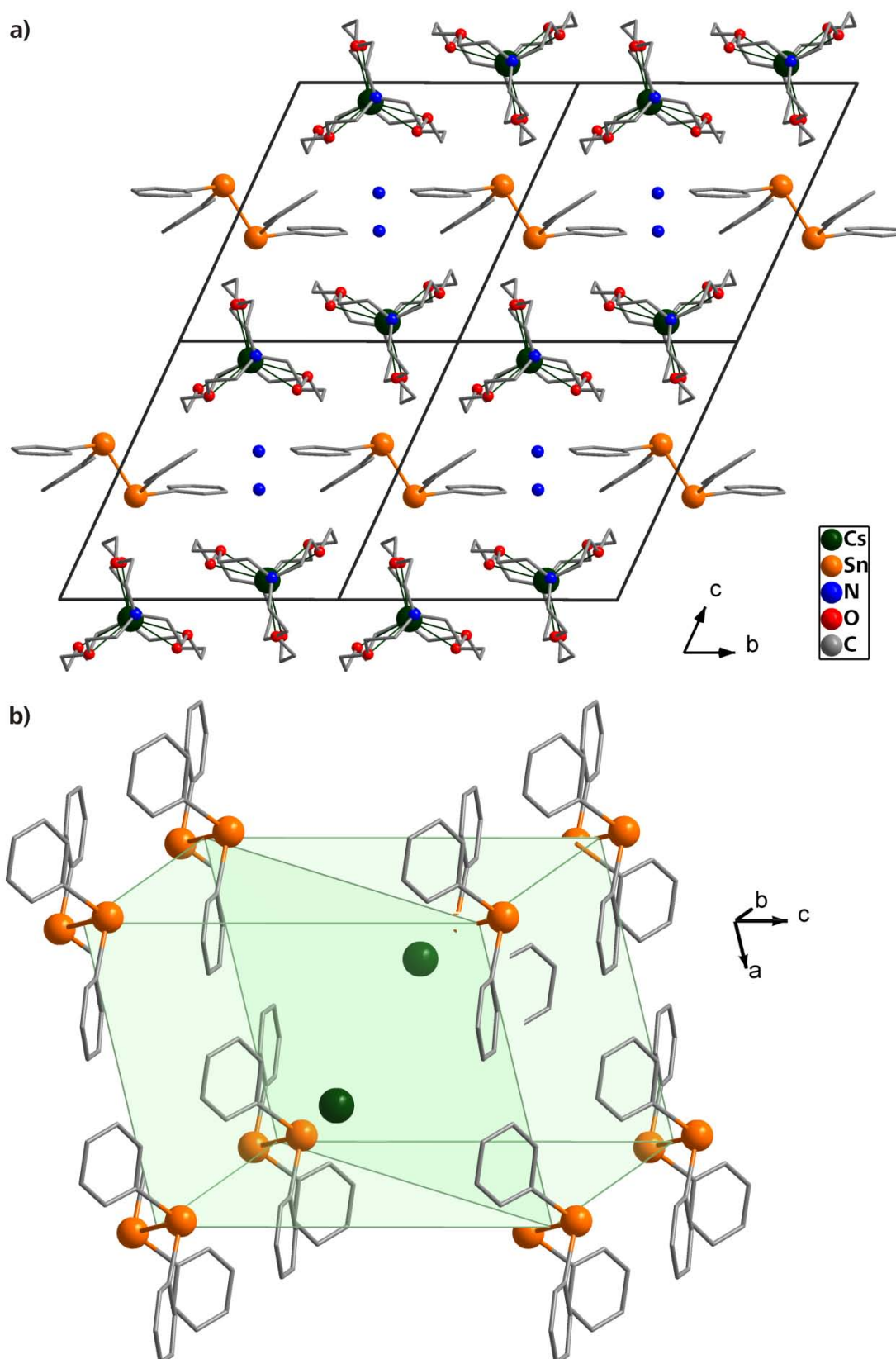
Abstände Anion	Sn(1)–Sn(1)#1	2.9630(19) Å	Sn(1)–C(1)	2.254(8) Å	Sn(1)–C(7)	2.250(6) Å
	C(1)–C(2)	1.390(11) Å	C(2)–C(3)	1.384(12) Å	C(3)–C(4)	1.393(11) Å
	C(4)–C(5)	1.364(12) Å	C(5)–C(6)	1.394(12) Å	C(6)–C(1)	1.415(9) Å
	C(7)–C(8)	1.418(11) Å	C(8)–C(9)	1.382(10) Å	C(9)–C(10)	1.386(12) Å
	C(10)–C(11)	1.409(11) Å	C(11)–C(12)	1.374(10) Å	C(12)–C(7)	1.389(12) Å
Abstände Kationen- komplex	Cs(1)–O(1)	2.976(5) Å	Cs(1)–O(2)	2.991(5) Å	Cs(1)–O(3)	2.982(6) Å
	Cs(1)–O(4)	2.947(6) Å	Cs(1)–O(5)	2.961(6) Å	Cs(1)–O(6)	2.995(6) Å
	Cs(1)–N(1)	3.077(6) Å	Cs(1)–N(2)	3.102(5) Å		
Winkel	C(1)–Sn(1)–Sn(1)#1	94.8(2)°	C(7)–Sn(1)–Sn(1)#1	99.6(2)°		
	C(1)–Sn(1)–C(7)	97.1(3)°				



Darüber hinaus ist eine mögliche, durch  $\text{N(3)H}_3$  vermittelte Ausbildung von  $\text{N-H}\cdots\text{Sn}$ -Wasserstoffbrücken mit dem Distannidanion auszuschließen. Die Abstände  $\text{Sn-N(3)}$  liegen deutlich außerhalb des hierfür nötigen Bereichs, weshalb das  $\text{N(3)H}_3$ -Molekül als Kristallammoniak anzusehen ist. Eine abschließende Diskussion der Bindungsabstände der in dieser Arbeit beschriebenen Distannidanionen soll in Abschnitt III. 3.4.4 präsentiert werden.

Im Gegensatz zu  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  (III. 3.4.1) bildet  $[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$  ein Solvat mit einem  $\text{NH}_3$ -Molekül pro Formeleinheit. Ferner können diese beiden Verbindungen mit unterschiedlichen, strukturellen Mustern aufwarten, auch wenn durchaus vergleichbare Struktur motive erkennbar sind. So finden sich in der Titelverbindung keinerlei direkte Kontakte zwischen den Kationenkomplexen  $[\text{Cs}@[2.2.2]\text{crypt}]^+$  (Abbildung 59b) und den Zinnorganylanionen. Ähnlich wie in der Kaliumverbindung sind sowohl die kationischen wie auch die anionischen Baueinheiten entlang einer der kristallographischen Achsen gestapelt, ohne untereinander in Wechselwirkung zu treten. Die sich daraus ergebende Packung ist in Abbildung 60a veranschaulicht. In derselben Weise ergibt sich hieraus eine verzerrt trigonal prismatische Umgebung eines Kationenkomplexes, welche sich aus sechs phenylierten Stannidhanteln zusammensetzt (Abbildung 60b). Allerdings sind die eingenommenen  $\text{Sn-K}$ -Distanzen sehr unterschiedlich, was seine Ursache in dem stark aus der Mitte des Prismas ausgelenkten Kationenkomplexes hat.

Im Unterschied zur Kaliumverbindung ist der Raum zwischen den Stapeln von Stannidionen durch die erwähnten Kristallammoniakmoleküle separiert. Dies hat zur Folge, dass die über das Chelatmolekül aufgeweitete Koordinationssphäre des Cäsiumatoms womöglich weniger stark für eine Absättigung der negativen Ladung der Zinnatome sorgen kann (was wiederum für eine  $\text{Sn-Sn}$ -Bindungsaufweitung verantwortlich zeichnen könnte). In  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  können hingegen die zwischen den Anionen entstehenden „Lücken“ in stärkerem Maße durch die Kationenkomplexe ausgefüllt werden (vgl. hierzu Abbildung 55a). Die beiden eben verglichenen Verbindungen sind auch nicht zuletzt aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtungen der  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ -Ionen als nicht isotyp zueinander zu bezeichnen.



**Abbildung 60:** Packungsprinzip in  $[\text{Cs}@[\text{2.2.2}]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$ .

**a)** Stapelung der anionischen und kationischen Baueinheiten entlang der kristallographischen [100]-Richtung (Blickrichtung) ohne Ausbildung direkter ionischer Kontakte.

**b)** Verzerrt trigonal prismatische Umgebung des Kationenkomplexes (in der Abbildung ist zur besseren Übersicht repräsentativ lediglich das Cäsiumatom gezeigt).

### 3.4.4 Diskussion

Dieser Abschnitt widmet sich einer kurzen Interpretation der Ergebnisse der beiden vorangegangenen Teile III. 3.3 und III. 3.4, welche insgesamt sechs neuartige *catena*-Organostannidverbindungen beinhalten. Einzelne Aspekte, die bereits in den jeweiligen Strukturbeschreibungen angesprochen und diskutiert wurden, sollen an dieser Stelle keine oder nur marginale Erwähnung finden. Bereits von *Wiesler* gemachte Beobachtungen im Zusammenhang mit arylierten Monostannanederdukten konnten auch im Zuge der vorliegenden Dissertation angestellt werden, weshalb für ausführliche Informationen hierzu jene Arbeit<sup>[117]</sup> zu Rate zu ziehen ist. Zudem sei auf Abschnitt III. 3.9 verwiesen, der eine Zusammenfassung des gesamten Kapitels III. 3 bietet.

Im vorliegenden Abschnitt soll nun das Hauptaugenmerk auf dem Versuch liegen, Tendenzen für den Grad der Bindungsaufweitung von *catena*-Stanniden – in Abhängigkeit von bestimmten Faktoren – zu beschreiben. Dabei dienen die in Tabelle 45 zusammengestellten Verbindungen einer raschen Übersicht. Letztendlich soll aufgezeigt werden, dass die Sn–Sn-Bindungslängen in den bekannten *catena*-Stanniden von einer Vielzahl an simultan wirkenden Faktoren abhängig ist, die nicht immer eindeutig auszumachen sind und deren jeweiliges Ausmaß an Einfluss auf den Untersuchungsgegenstand oft nur schwer einzuschätzen ist.

**Sn–Sn-Abstände und Länge der Stannidkette:** Generell lässt sich in Polystanniden eine Aufweitung der Zinn–Zinn-Bindungslängen beobachten (zum Beispiel im Vergleich zum  $\alpha$ -Zinn mit 2.810 Å<sup>[138]</sup>). Dies ist nicht weiter verwunderlich, so sorgen beispielsweise auch in Sn<sub>9</sub><sup>4–</sup><sup>[111]</sup> (2.928(6)–3.308(5) Å) oder in Sn<sub>4</sub><sup>4–</sup>-Käfigen<sup>[140]</sup> (2.9308(8)–2.9633(8) Å) die direkt benachbarten, negativ geladenen Metallatome für eine hohe Coulombabstoßung innerhalb der Cluster.

Eine grundlegende Erkenntnis lässt sich hinsichtlich des Zusammenhangs zwischen der Größe des Sn–Sn-Abstandes und der Nachbarschaft zu negativ geladenen Zinnatomen formulieren: Je näher eine Sn–Sn-Bindung an einem dreibindigen (und damit formal negativ geladenen) Zinnatom lokalisiert ist, desto stärker ist diese Bindung in der Regel aufgeweitet. Dies führt wiederum zu zwei Implikationen: 1.) Je kurzkettiger ein organyliertes *catena*-Polystannid, desto stärker ist die darin zu beobachtende Bindungsaufweitung. 2.) Die Bindungslängen innerhalb solcher Polystannide nehmen tendenziell von den terminalen zu den zentralen Zinnatomen hin ab.

Beispielsweise treten in den zweikernigen Spezies in [K(18-Krone-6)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub><sup>[115]</sup> (2.909(1) Å) oder [K@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub> (2.9421(7) Å) größere Sn–Sn-Bindungslängen auf als in dreikernigen ([Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>[18-Krone-6])[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>2</sub>(Sn<sub>3</sub>Ph<sub>6</sub>)<sub>2</sub> · 4NH<sub>3</sub><sup>[116]</sup>: 2.8669(8) Å, 2.8719(8) Å) oder gar sechskernigen ([K<sub>2</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>12</sub>][Sn<sub>6</sub>Ph<sub>12</sub> · 4NH<sub>3</sub>]<sup>[115]</sup>: 2.8688(4) Å, 2.8404(4) Å, 2.8212(4) Å) *catena*-Stanniden. Anhand des letztgenannten Anions Sn<sub>6</sub>Ph<sub>6</sub><sup>2–</sup> lässt sich aufzeigen, dass eine terminale Sn–Sn-Bindung immer länger als zentraler gelegene Sn–Sn-Bindungen ist. Die Ursache für diese Beobachtung liegt ebenfalls in der Elektrostatik der anionischen Spezies und den damit einhergehenden erhöhten Coulombkräften in der Peripherie der Zinnkette, die wiederum zur größeren Abstoßung der Schweratome und infolge dessen zu längeren Bindungen führen.

**Sn–Sn-Abstände und Art des Gegenions:** Die singuläre Betrachtung der Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub><sup>2–</sup>-Ionen in [K(18-Krone-6)(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub><sup>[115]</sup> (2.909(1) Å), {[Rb@18-Krone-6](NH<sub>3</sub>)<sub>7</sub>]<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub> · 2NH<sub>3</sub> (2.9456(16) Å, 2.9126(17) Å) und [Cs@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>Sn<sub>2</sub>Ph<sub>4</sub> · NH<sub>3</sub> (2.9630(19) Å) ließe eine Sn–Sn-Bindungsaufweitung mit größer werdendem Ionenradius des Alkalimetallgegenions vermuten. Doch wie bereits in Abschnitt III. 3.4.3.3 angesprochen, kann eine solche Tendenz kaum verallgemeinert werden, da zu viele weitere Faktoren auf den Untersuchungsgegenstand wirken (wie beispielsweise die Art des Chelatmoleküls, siehe unten). Das bisher vorhandene Datenmaterial, das in Tabelle 45

zusammengestellt ist, erlaubt es keineswegs, den Einfluss der Größe „Art des Gegenions“ zu isolieren. Als Gegenbeispiel sei  $[\text{Na}(\text{18-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{[117]}$  (2.9107(3) Å) angeführt, dessen Sn–Sn-Distanz sich nicht in die oben eröffnete Reihe einfügen lässt.

**Sn–Sn-Abstände und Art der organischen Substituenten:** Auf Basis der bisher bekannten *catena*-Stannide (Tabelle 45) lassen sich lediglich zwei organische Substituenten vergleichen, wovon einer arylisch (Phenyl), der andere aliphatisch (*n*-Butyl) ist. Doch auch hier ergibt sich – ähnlich wie beim Einfluss der Art des Gegenions – keine klare Tendenz. Während das  $\text{Sn}_3\text{Bu}_6^{2-}$ -Anion in  $[\text{Na}@\text{(12-Krone-4)}_2]_2\text{Sn}_3\text{Bu}_6$  mit 2.8697(11) Å gut in den Korridor von 2.8635(8)–2.8936(7) Å der Verbindungen mit phenylierten Tristanniden  $\text{Sn}_3\text{Ph}_6^{2-}$  passt, gilt dies für die vierkernige Spezies  $\text{Sn}_4\text{Bu}_8^{2-}$  nur mit Einschränkung. Ein einwandfreier Vergleich mit der butylierten anionischen Spezies in  $\{[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2(\text{18-Krone-6})\}(\text{Sn}_4\text{Bu}_8) \cdot 5\text{NH}_3$  (2.848(2)–2.923(1) Å) und  $[\text{K}@\text{[2.2.2]crypt}]_2\text{Sn}_4\text{Bu}_8$  (2.8465(15) und 2.835(2) Å) ist ohnehin schwerlich anzustellen, da kein aryliertes Polystannid mit identischer Kettenlänge – also ein Tetrastannid – zur Verfügung steht. Auffällig ist beispielsweise die Tatsache, dass in  $[\text{K}@\text{[2.2.2]crypt}]_2\text{Sn}_4\text{Bu}_8$  mit 2.8465(15) Å die bei weitem kleinste terminale Sn–Sn-Bindungslänge aller betrachteten Polyzinnketten auftritt. Selbst in den  $\text{Sn}_6\text{Ph}_{12}^{2-}$ -Ketten liegt diese bei höheren Werten. Die zentralen Abstände der Zinnatome im  $\text{Sn}_4\text{Bu}_8^{2-}$ -Ion korrelieren hingegen wieder gut mit den phenylierten Hexastanniden (vgl. Tabelle 45).

Zusammenfassend lässt sich festhalten, dass die Phenylsubstituenten in *catena*-Stanniden vermutlich eine größere Abschirmung der Sn–Sn-Bindungen bewirken, als es die Butylgruppen vermögen, was unter Umständen einen Einfluss auf die Zinn–Zinn-Bindungslängen hat. Doch diese bloße, auf chemisch-theoretischer Erfahrung fußende Einschätzung lässt sich kaum anhand experimenteller Daten verifizieren. Am ehesten ließe sich die Erkenntnis postulieren, dass der direkte Einfluss der Art des Substituenten auf die Sn–Sn-Bindungslängen in *catena*-Stanniden vernachlässigbar klein ist und dagegen von anderen Faktoren überdeckt wird. Dennoch könnte die Stärke der Wechselwirkung mit dem Kationenkomplex von den organischen Zinnresten beeinflusst sein, was einen indirekten Einfluss auf die im Blickpunkt stehende Bindungsaufweitung hätte (siehe unten).

**Sn–Sn-Abstände und Chelatreagenz:** Überdies steht der zu untersuchende Bindungsabstand in Polystanniden wohl auch in Korrelation mit der Stärke der eben erwähnten Wechselwirkung der Zinncluster mit der kationischen Baueinheit (inklusive der Anzahl und Stärke von Wasserstoffbrücken, siehe unten). Der Grund hierfür ist erneut in der Elektrostatik des Anions zu suchen: Infolge intensiverer Kontakte mit elektrisch entgegengesetzt geladenen Baugruppen oder Atomen wird Elektronendichte von den formal negativ geladenen, terminalen Sn-Atomen genommen, wodurch geringere Coulombkräfte im Polystannid wirken. Dies führt wiederum zu geringerer Abstoßung und somit zu geringeren Zinn–Zinn-Abständen.

Eine experimentelle Überprüfung dieser Überlegungen lässt sich anhand der beiden am häufigsten eingesetzten und auskristallisierten Chelatmoleküle 18-Krone-6 und [2.2.2]crypt anstellen. Die Art des chelatisierten Kations soll dabei weitestgehend außer Acht gelassen werden (siehe dazu die obige Diskussion zur „Art des Gegenions“), nicht zuletzt aufgrund des vollständigen Fehlens direkter, gerichteter Kation–Anion-Kontakte in allen untersuchten Verbindungen.

**Tabelle 45:** Sn–Sn-Abstände innerhalb der phenylierten *catena*-Polystannidionen verschiedener Verbindungen. Zudem sind *catena*-Polystannidverbindungen mit butylierten Substituenten aufgeführt. Das jeweilige Packungsprinzip ist in Kürze angegeben.

Die beschriebenen Kontakte betreffen jeweils die endständigen, formal negativ geladenen Sn-Atome. Buchstaben A–D: Durchnummerierung der Sn-Atome der betrachteten *catena*-Stannide beginnend bei einem der beiden terminalen.

Fett = Verbindungen der vorliegenden Arbeit.

Abkürzungen: „Kat-An-Kont.“ = Kation-Anion-Kontakte. „An 1“ oder „An 2“ findet dann Verwendung, wenn in einer Verbindung zwei symmetrisch unabhängige Anionen existieren.

Verbindung	A–B [Å]	B–C [Å]	C–D [Å]	Wechselwirkungen des Anions
[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> <sup>[114]</sup>	2.905(3)			keine Kat-An-Kont.; A+B: je 2 N–H···Sn-Kont.
[Na(18-Krone-6)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> <sup>[117]</sup>	2.9107(3)			keine Kat-An-Kont.; A+B: je 1 N–H···Sn-Kont.
[K(18-Krone-6)(NH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> <sup>[115]</sup>	2.909(1)			keine Kat-An-Kont.; A+B: je 1 N–H···Sn-Kont.
[K@[2.2.2]crypt] <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub>	2.9421(7)			keine Kat-An-Kont.; keine N–H···Sn-Kont.
[Rb@18-Krone-6] <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> · 18NH <sub>3</sub>	2.9456(16) 2.9126(17)			An 1: A+B: je 1 sehr schwacher N–H···Sn-Kont; An 2: A+B: je 1 schwacher N–H···Sn-Kont.; keine Kat-An-Kont.
[Cs@[2.2.2]crypt] <sub>2</sub> Sn <sub>2</sub> Ph <sub>4</sub> · 1NH <sub>3</sub>	2.9630(19)			keine Kat-An-Kont.; keine N–H···Sn-Kont.
{[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> [18-Krone-6]} [Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (Sn <sub>3</sub> Ph <sub>6</sub> ) <sub>2</sub> · 4NH <sub>3</sub> <sup>[116]</sup>	2.8669(8)	2.8719(8)		keine Kat-An-Kont.; keine N–H···Sn-Kont.
{[Ca(NH <sub>3</sub> ) <sub>7</sub> ][Sn <sub>3</sub> Ph <sub>6</sub> ] <sub>2</sub> · 7NH <sub>3</sub> <sup>[117]</sup>	2.8926(7) 2.8936(7)	2.8665(8) 2.8635(8)		An 1: A: 1 C: 2 An 2: A: 1 C: 2 N–H···Sn-Kont.; keine Kat-An-Kont.
[Sr(NH <sub>3</sub> ) <sub>8</sub> Sn <sub>3</sub> Ph <sub>6</sub> · 4NH <sub>3</sub> <sup>[117]</sup>	2.887(2)	2.879(5)		keine Kat-An-Kont.; A+C: je 1 N–H···Sn-Kont.
{[Li(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] <sub>2</sub> (18-Krone-6)}Sn <sub>6</sub> Ph <sub>12</sub> · 4NH <sub>3</sub> <sup>[117]</sup>	2.8768(7)	2.8368(6)	2.8343(8)	keine Kat-An-Kont.; A+F: je 1 N–H···Sn-Kont.
[K <sub>2</sub> (NH <sub>3</sub> ) <sub>12</sub> Sn <sub>6</sub> Ph <sub>12</sub> · 4NH <sub>3</sub> <sup>[115]</sup>	2.8688(4)	2.8404(4)	2.8212(4)	keine Kat-An-Kont.; A+F: je 2 N–H···Sn-Kont.
[Na@(12-Krone-4) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> Sn <sub>3</sub> Bu <sub>6</sub>	2.8697(11)	2.8697(11)		keine Kat-An-Kont.; keine N–H···Sn-Kont.
{[K(18-Krone-6)] <sub>2</sub> (18-Krone-6)}(Sn <sub>4</sub> Bu <sub>8</sub> ) · 5NH <sub>3</sub>	2.923(1); 2.868(1)	2.860(2); 2.848(2)	= A–B	An 1: keine N–H···Sn-Kont; An 2: A+D: 1 je N–H···Sn-Kont.; keine Kat-An-Kont.
[K@[2.2.2]crypt] <sub>2</sub> Sn <sub>4</sub> Bu <sub>8</sub>	2.8465(15)	2.835(2)	= A–B	keine Kat-An-Kont.; keine N–H···Sn-Kont.

Und tatsächlich ergibt eine Untersuchung der Sn-Sn-Bindungsabstände, dass die Tetraphenyldistannide  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ , welche mit einem mit [2.2.2]crypt chelatisierten Kation auskristallisieren, im Mittel eine deutlich höhere Bindungsaufweitung besitzen (2.9525 Å) als jene mit 18-Krone-6-Chelatkomplexen (2.919 Å). Sobald die Kettenlänge etwas ansteigt, scheint dieser Trend jedoch obsolet. Der in  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_4\text{Bu}_8$  beobachtete, terminale Sn-Sn-Abstand von 2.8465(15) Å steht beispielsweise in gutem Einklang mit jenen Polystanniden, die mit Kronenetherkomplexen als Gegenionen auskristallisieren.

Abschließend steht zu vermuten, dass die Intensität der Wechselwirkung Polystannid-chelatisiertes Kation mit der Länge der Sn-Sn-Bindungen in direkt proportionalem Verhältnis steht. Dafür sprechen einige experimentelle Befunde. Dennoch zeigen einzelne Abweichungen dieser Tendenzen, dass die tatsächlichen Wechselwirkungen und deren Stärke nicht immer klar auszumachen sind (da sie unter anderem von Packungseffekten beeinflusst sind). Möglicherweise spielt hier die Art der Substituenten der Zinnorganyle eine Rolle, denn zumindest mit phenylierten Distanniden scheinen [2.2.2]crypt-Komplexe eine sehr geringe Wechselwirkung entfalten zu können, was in vergleichsweise großen Sn-Sn-Abständen resultiert.

**Sn-Sn-Abstände und Wasserstoffbrücken:** Ein letzter Faktor betrifft die Ausbildung von Wasserstoffbrücken, welcher (zusammen mit Anion-Kation-Wechselwirkungen und der Kettenlänge) wohl den größten Einfluss auf die Sn-Sn-Abstände in anionischen Zinnketten für sich beanspruchen kann. Besonders augenscheinlich wird die erwähnte Beziehung zwischen Wasserstoffbrücken und Sn-Sn-Bindungslänge bei Verbindungen wie  $\{[\text{K}(18\text{-Krone-6})]_2(18\text{-Krone-6})\}(\text{Sn}_4\text{Bu}_8) \cdot 5\text{NH}_3$ ,  $\{\text{Ca}(\text{NH}_3)_7[\text{Sn}_3\text{Ph}_6]\}_2 \cdot 7\text{NH}_3$  oder  $\{[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$ , bei denen zwei voneinander symmetrisch unabhängige Polystannide mit divergierenden Sn-Sn-Bindungslängen auftreten. Dafür zeichnet jeweils die Ausbildung von unterschiedlich starken und / oder unterschiedlich vielen Wasserstoffbrücken verantwortlich (siehe jeweilige Strukturbeschreibung und Tabelle 45). Gleichmaßen wie die Kationenkomplexe ziehen auch Wasserstoffbrücken Elektronendichte von anionischen Zinnclustern ab, was für kürzere Bindungen sorgt.

### 3.5 Ein phenylierter Oxostannid-Cluster

#### 3.5.1 $[(K@18\text{-Krone-6})_2(NH_3)_5][18\text{-Krone-6}(NH_3)]\{K_2[(SnPh_2)_4O_6]\}_2 \cdot 14NH_3$

##### 3.5.1.1 Durchführung

In ein vorgeheiztes *Schlenk*-Gefäß wurden  $Sn_2Ph_6$  (0.050 g, 0.086 mmol), Kalium (0.017 g, 0.43 mmol) und 18-Krone-6 (0.117 g, 0.430 mmol) eingewogen. Dazu wurden 0.202 g Kalium und 0.5 ml *tert*-Butanol zur *in situ*-Generierung von *tert*-Butanolat gegeben. Beim Einkondensieren von ca. 25 ml  $NH_3$  war eine geringe Gasentwicklung beobachtbar, die noch wenige Stunden anhielt. Nach siebenmonatiger Lagerungszeit bei  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  wurde eine klare Suspension mit weißem Bodensatz erhalten.

##### 3.5.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

In mikroskopischer Vergrößerung konnten einige große, farblose, flache Quader sowie stark verwachsene, ebenso farblose Nadeln ausgemacht werden. Ein Bruchstück eines der Quader konnte in einer Orientierungsmessung zu 97 % indiziert werden, in Folge dessen eine Messung an der IPDS I gestartet wurde.

Der anschließend integrierte und absorptionskorrigierte Datensatz wurde in der von Superflip<sup>[44]</sup> vorgeschlagenen, triklinen Raumgruppe  $P-1$  gelöst, woraufhin letztendlich die Atomlagen von vier Sn-, drei K-, elf N-, fünfzehn O- und 64 C-Atomen anisotrop verfeinert wurden.

Auffällig erschien in der ersten Lösung sowie der beginnenden Verfeinerung eine größere Ansammlung an Stickstoffatomen, die zunächst als Kristallammoniakmoleküle mit extrem diffus verteilten Elektronendichten verfeinert wurden. Erst bei genauerer Untersuchung erschlossen sich diese als Teile eines äußerst stark fehlgeordneten 18-Krone-6-Moleküls. In unmittelbarer Nähe der Kavität dieses Chelatmoleküls konnte das  $N(8)H_3$ -Molekül lokalisiert werden, das vermutlich eine Fehlordnung um eine spezielle Lage aufweist, weshalb es entsprechend behandelt und mit einem „PART –1“-Befehl versehen wurde. Die Annahme eines K-Kations anstatt dieses Ammoniakmoleküls kann mit hoher Wahrscheinlichkeit ausgeschlossen werden. Anstrengungen, die wichtigsten Ausrichtungen des elektronendiffusen Kronenethermoleküls per Fehlordnungsmodell zu klären, waren kaum bzw. nur teilweise von Erfolg gekrönt. So konnten zwar einige Atomlagen mittels Splitatommodell berechnet werden, jedoch konnte kein präzises, vollständiges Bild des Kronenethermoleküls erhalten werden. Aus diesem Grund soll in der folgenden Strukturbeschreibung (III. 3.5.1.3) auf eine genauere Darstellung dieses Teils der Kristallstruktur verzichtet werden.

Einige der Stickstoffatome der Verbindung, die stärkere anisotrope Auslenkungsparameter zeigten, wurden zudem per ISOR-Restraint behandelt. Darüber hinaus weisen auch einige der Phenylringe des Oxostannidanions stärkere Anzeichen von Fehlordnung auf, was durch eine Drehung um die Sn–C-Einfachbindung hervorgerufen werden kann. Hierfür zeigte sich kein Splitatommodell erfolgreich.

Die Wasserstoffatome der unzweifelhaft an nur ein Kaliumatom koordinierenden  $NH_3$ -Moleküle  $N(4)H_3$ ,  $N(5)H_3$  sowie  $N(6)H_3$  konnten mittels HFIX-Befehl geometrisch konstruiert werden. Für die restlichen N-Atome konnten keine zugehörigen H-Atome aus den Fourierkarten lokalisiert werden.

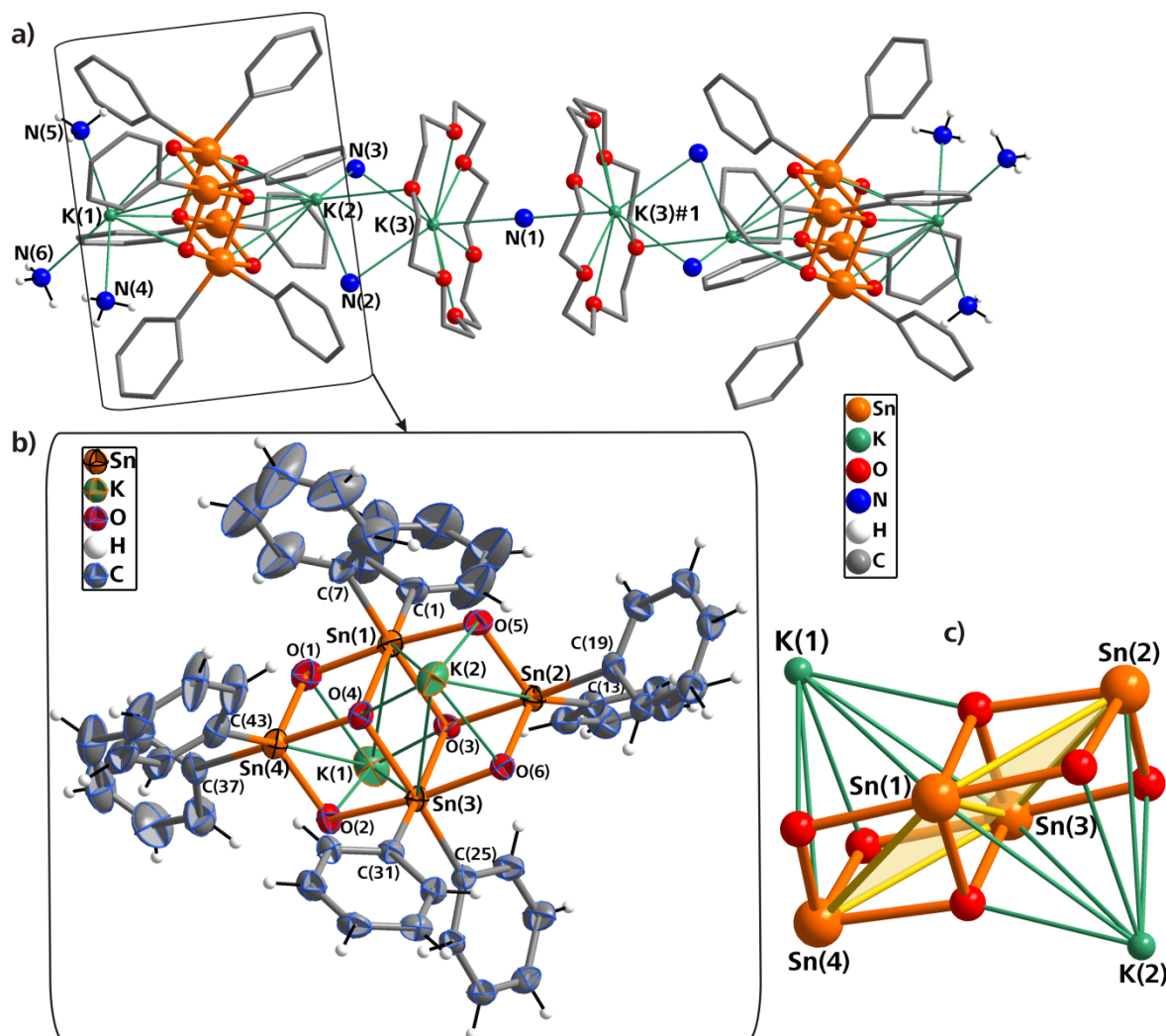
**Tabelle 46:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[(K@18\text{-Krone-6})_2(NH_3)_5][18\text{-Krone-6}(NH_3)]\{K_2[(SnPh_2)_4O_6]\}_2 \cdot 14NH_3$ .

Summenformel	$H_{212}K_6C_{132}N_{20}O_{30}Sn_8$
Formelmasse $[g \cdot mol^{-1}]$	3743.34
Kristallfarbe, Kristallform	farbloser Quader
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P-1$ (Nr. 2)
$Z$	1
$\mu$ $[mm^{-1}]$	1.438
$\rho_{calc}$ $[mg/m^3]$	1.497
$a$ $[\text{\AA}]$	13.684(3)
$b$ $[\text{\AA}]$	14.271(3)
$c$ $[\text{\AA}]$	23.608(5)
$\alpha$ $[\circ]$	74.20(3)
$\beta$ $[\circ]$	75.22(3)
$\gamma$ $[\circ]$	67.61(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	4041.9(14)
Röntgenquelle	MoK $_{\alpha}$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[mm]$	70.0
$\varphi$ -Inkrement $[\circ]$	0.9
$T$ $[K]$	123(2)
F(000)	1898
$T_{min}, T_{max}$	0.7940, 0.8814
gemessene Reflexe	55443
unabhängige Reflexe	13977
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	8162
$R_{int}$	0.0666
$\theta$ -Bereich $[\circ]$ / Completeness	2.00 – 25.48 / 93.0
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0862, 0.0980
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0430, 0.0875
GooF	0.845
Parameter / Restraints	844 / 36
Restelektronendichte $[e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.107 / –0.535



### 3.5.1.3 Strukturbeschreibung

Das neuartige Anion  $[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]^{3-}$  der erhaltenen Titelverbindung besteht aus einem vollständigen Satz asymmetrischer Atome und ist zweimal pro Elementarzelle vorhanden (Abbildung 61a und b). Die Geometrie dieses phenylierten Oxostannids lässt sich von einer planaren  $\text{Sn}_4$ -Rhombus-Gestalt ableiten, deren zwei Dreiecksflächen von jeweils einer Seite von einem O-Atom (O(3) und O(4)) flankiert werden, welche wiederum je drei kovalente Bindungen mit Sn-Atomen eingehen (Abbildung 61b und c). Den O-Atomen gegenüberliegend koordiniert in größerem Abstand je ein K-Kation  $\eta^3$ -artig an die dreieckig arrangierten Zinnatome. Vier weitere, zweibindige O-Atome überkappen die vier Kanten des Rhombus, wodurch die K-Kationen eine  $\eta^6$ -artige Koordinationssphäre erlangen. Die entstandene Molekülgestalt kann auch als zwei verzerrte, über die Fläche verbundene  $\text{Sn}_3\text{O}_4\text{K}$ -Würfel betrachtet werden kann.



**Abbildung 61:** a) Verbrückung zweier  $[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]^{3-}$ -Anionen über das Kaliumkation K(2) sowie den  $[(\text{K@18-Krone-6})_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -Kationenkomplex in  $[(\text{K@18-Krone-6})_2(\text{NH}_3)_5][18\text{-Krone-6}(\text{NH}_3)][\text{K}_2[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]]_2 \cdot 14\text{NH}_3$ . Abbildung ohne H-Atome.

b) Ortep-ähnliche Darstellung des  $[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]^{3-}$ -Ions mitsamt koordinierender  $\text{K}^+$ -Atome. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

c) Darstellung des  $[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]^{3-}$ -Ions ohne Phenylsubstituenten zur Verdeutlichung der planaren Anordnung der vier Sn-Atome in einer Rhombus-Gestalt. Die eingezeichneten Sn–Sn-Verbindungen sollen nicht zwingend kovalente Bindungen symbolisieren (insbesondere nicht Sn(1)–Sn(3)), sondern lediglich mögliche Wechselwirkungen andeuten sowie die Molekülgestalt des Oxostannids verdeutlichen. Symmetrieeoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 2–x, –y, 1–z.

Das Bild der zwei kondensierten Würfel bestätigt sich bei Untersuchung der von den Sn-Bindungspartnern ausgebildeten Polyeder. Die Kaliumatome seien bei dieser Betrachtung außer Acht gelassen, wodurch von  $\text{Sn}_3\text{O}_4$ -Würfelfragmenten die Rede sein soll, denen jeweils eine Ecke fehlt. Sn(1) und Sn(3) bilden eine annähernd oktaedrische Umgebung über Sn–O- und Sn–C-Kontakte aus (vgl. Abbildung 61b). Die betroffenen Winkel nehmen Werte nahe  $90^\circ$  bzw.  $180^\circ$  ein. Die kovalent an Sn(2) und Sn(4) gebundenen Atome weisen indes die Gestalt einer trigonalen Bipyramide auf, was auch in diesen Fällen in den Bindungswinkeln offenbar wird. In Tabelle 47 sind die entsprechenden Winkel beispielhaft für die Sn(1)- und Sn(2)-Umgebung aufgeführt.

**Tabelle 47:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $[(\text{K@18-Krone-6})_2(\text{NH}_3)_5][18\text{-Krone-6}(\text{NH}_3)]\{\text{K}_2[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]\}_2 \cdot 14\text{NH}_3$ .  
Symmetrieeoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $2-x, -y, 1-z$ .

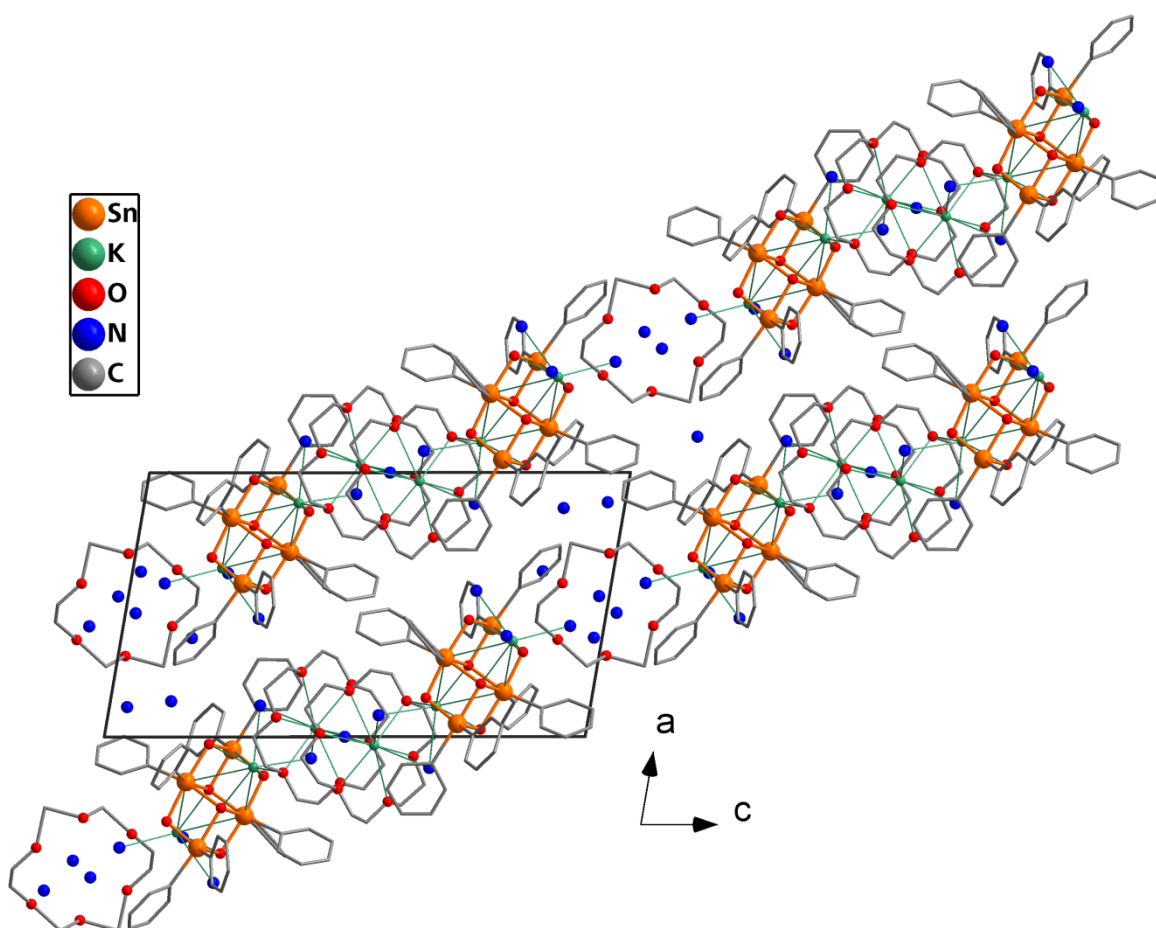
K–N- Abstände	K(1)–N(4)	3.045(8) Å	K(1)–N(5)	3.087(16) Å	K(1)–N(6)	2.973(19) Å
	K(2)–N(2)	2.936(7) Å	K(2)–N(3)	2.953(8) Å	K(3)–N(1)	3.021(2) Å
	K(3)#1–N(1)	3.021(2) Å	K(3)–N(2)	3.067(7) Å	K(3)–N(3)	3.115(9) Å
Abstände Anion K–Sn & K–O	K(1)–Sn(1)	3.645(2) Å	K(1)–Sn(3)	3.6256(19) Å	K(1)–Sn(4)	3.541(2) Å
	K(1)–O(1)	2.878(6) Å	K(1)–O(2)	2.844(5) Å	K(1)–O(3)	2.668(4) Å
	K(2)–Sn(1)	3.6106(18) Å	K(2)–Sn(2)	3.6002(19) Å	K(2)–Sn(3)	3.5877(18) Å
	K(2)–O(4)	2.611(4) Å	K(2)–O(5)	2.920(5) Å	K(2)–O(6)	2.883(5) Å
Sn–Sn	Sn(1)–Sn(2)	3.2195(16) Å	Sn(1)–Sn(3)	3.4035(12) Å	Sn(1)–Sn(4)	3.2211(14) Å
	Sn(2)–Sn(3)	3.2285(14) Å	Sn(3)–Sn(4)	3.2294(16) Å		
Abstände Anion Sn–O	Sn(1)–O(1)	2.087(5) Å	Sn(1)–O(3)	2.169(5) Å	Sn(1)–O(4)	2.168(5) Å
	Sn(1)–O(5)	2.094(5) Å	Sn(2)–O(3)	2.189 (4) Å	Sn(2)–O(5)	1.997(5) Å
	Sn(2)–O(6)	1.995(4) Å	Sn(3)–O(2)	2.114(4) Å	Sn(3)–O(3)	2.187(4) Å
	Sn(3)–O(4)	2.171(5) Å	Sn(3)–O(6)	2.104(4) Å	Sn(4)–O(1)	1.988(5) Å
	Sn(4)–O(2)	1.977(5) Å	Sn(4)–O(4)	2.190(4) Å		
Abstände Anion Sn–C	Sn(1)–C(1)	2.218(7) Å	Sn(1)–C(7)	2.212(8) Å	Sn(2)–C(13)	2.214(6) Å
	Sn(2)–C(19)	2.234(6) Å	Sn(3)–C(25)	2.214(7) Å	Sn(3)–C(31)	2.225(6) Å
	Sn(4)–C(37)	2.235(7) Å	Sn(4)–C(43)	2.193(7) Å		
Winkel Anion	Sn(1)–Sn(2)–Sn(3)	63.72(3)°	Sn(2)–Sn(1)–Sn(4)	116.54 (4)°		
	Sn(2)–Sn(3)–Sn(4)	116.05(4)°	Sn(1)–Sn(4)–Sn(3)	63.69(3)°		
	O(1)–Sn(1)–O(3)	95.39(19)°	O(1)–Sn(1)–O(4)	79.29(17)°		
	O(1)–Sn(1)–O(5)	174.0(2)°	O(1)–Sn(1)–C(1)	88.5(2)°		
	O(1)–Sn(1)–C(7)	93.9(2)°	O(3)–Sn(1)–O(4)	77.17(16)°		
	O(3)–Sn(1)–O(5)	79.61(17)°	O(3)–Sn(1)–C(1)	93.9(2)°		
	O(3)–Sn(1)–C(7)	163.5(2)°	O(4)–Sn(1)–O(5)	96.17(17)°		
	O(4)–Sn(1)–C(1)	164.0(2)°	O(4)–Sn(1)–C(7)	91.2(2)°		
	O(5)–Sn(1)–C(1)	95.2(2)°	O(5)–Sn(1)–O(7)	90.1(2)°		
	C(1)–Sn(1)–C(7)	99.9(3)°				
	O(3)–Sn(2)–O(5)	81.27(18)°	O(3)–Sn(2)–O(6)	81.62(16)°		
	O(3)–Sn(2)–C(13)	91.3(2)°	O(3)–Sn(2)–C(19)	174.32(19)°		
	O(5)–Sn(2)–O(6)	105.40(19)°	O(5)–Sn(2)–C(13)	122.1(2)°		
	O(5)–Sn(2)–C(19)	95.2(2)°	O(6)–Sn(2)–C(13)	130.4(2)°		
	O(6)–Sn(2)–C(19)	95.2(2)°	C(13)–Sn(2)–C(19)	94.3(2)°		

Die Sn–Sn-Abstände innerhalb des Anions von  $[(\text{K@18-Krone-6})_2(\text{NH}_3)_5][18\text{-Krone-6}(\text{NH}_3)]\{\text{K}_2[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]\}_2 \cdot 14\text{NH}_3$  erstrecken sich von 3.2195(16)–3.2294(16) Å für die den „Butterfly“ umlaufenden Bindungen, womit sich zumindest über einen kovalenten Charakter

diskutieren lässt (Abschnitt III. 3.5.2). Der Wert von  $3.4035(12) \text{ \AA}$  für die kurze „Diagonale“ Sn(1)–Sn(3) ist hingegen deutlich zu lang, um dieser noch eine den Cluster stabilisierende Funktion zuzuweisen.

Doch diese strittige Einordnung der Sn–Sn-Kontakte als kovalente Bindung (oder eben nicht) ist für die Bestimmung der Ladungszahl des Oxostannidclusters letztendlich unerheblich. Denn schon die hypervalente Umgebung der Zinnatome lässt erahnen, dass es sich bei diesem Anion um keine elektronenpräzise Spezies handelt. Eine Ermittlung der Ladung anhand der Bindigkeit der beteiligten Atome, wie es beispielsweise für die *catena*-Stannide möglich ist (Abschn. III. 3.3 und 3.4), ist im Falle von  $[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]^{3-}$  nicht durchführbar.

Vielmehr wurde die Ladung über die Zahl der positiv geladenen Gegenionen mit  $-3$  bestimmt. Zwei Kaliumionen koordinieren dabei direkt an das Sauerstoffzinnanion, während das dritte K(3) im Kationenkomplex  $[(\text{K@18-Krone-6})_2(\text{NH}_3)_5]^{2+}$  lokalisiert ist (Abbildung 61a). Dieser verbrückt zwei anionische Subeinheiten, sodass ein in der Summenformel der Verbindung wiedergegebener Strang entsteht (Abbildung 61a). N(2) und N(3) treten mit K(2) und K(3) in koordinative Wechselwirkung, die beiden Kronenethermoleküle sind durch N(1) verknüpft, welches auf einer halbbesetzten, speziellen Lage *1b* anzutreffen ist.



**Abbildung 62:** Packung der entlang der kristallographischen [101]-Richtung verlaufenden, unendlichen Stränge in  $[(\text{K@18-Krone-6})_2(\text{NH}_3)_5][18\text{-Krone-6}(\text{NH}_3)][\text{K}_2[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]]_2 \cdot 14\text{NH}_3$ .

Auch diese  $[(K@18\text{-Krone-6})_2(NH_3)_5]\{K_2[(SnPh_2)_4O_6]\}_2$ -Baueinheiten sind wiederum über die „leeren“ 18-Krone-6-Moleküle miteinander zu unendlichen Strängen verknüpft, die entlang der kristallographischen [101]-Richtung verlaufen (Abbildung 62). Dabei sorgen N(6) sowie N(8) mit großer Wahrscheinlichkeit für die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen den erwähnten Baugruppen. Solche Wechselwirkungen sind jedoch aufgrund der starken Fehlordnung der 18-Krone-6( $NH_3$ )-Motive nicht überprüfbar. Zudem ist die Ausbildung von Wasserstoffbrücken zwischen diesen Strängen denkbar, was eine zusätzliche Stabilisierung der Kristallstruktur bedeuten würde. Die meisten der für solche H-Brücken in Frage kommenden N-Atome zeigen jedoch große Auslenkungsparameter. Zudem konnten die zugehörigen Wasserstoffatome nicht aus den Fourierkarten zugeordnet werden, noch gelang eine geometrische Konstruktion, ob des Fehlens eines geeigneten Elektronenpaarakzeptoratoms. Diese Aspekte schließen eine ernsthafte Diskussion von Wasserstoffbrücken aus.

### 3.5.2 Diskussion

Die in  $[(K@18\text{-Krone-6})_2(NH_3)_5]\{K_2[(SnPh_2)_4O_6]\}_2$  ermittelten Sn–Sn-Distanzen von 3.2195(16)–3.2294(16) Å für die äußeren Sn–Sn-Kontakte des  $Sn_4$ -Rhombus (Abbildung 61b und c) sind erheblich länger als in anderen phenylsubstituierten Stannidclustern wie beispielsweise in  $Cs_6[Sn_4Ph_4](NH_2)_2 \cdot 8NH_3$  (Sn–Sn: 2.897(1) bis 2.918(9) Å<sup>[115]</sup>) oder in  $Cs_4Sn_7(PhOMe)_6 \cdot 6NH_3$  (2.8836(9) bis 2.975(1) Å<sup>[117,118]</sup>). Dies ist selbst im Vergleich mit den nackten Clustern  $Sn_4^{4-}$  (in  $Rb_4Sn_4^{[141]}$  2.943(2) Å) oder  $Sn_5^{2-}$  (in  $[Na@[2.2.2.crypt]]_2Sn_5^{[113]}$  2.854(6)–3.095(10) Å) der Fall. Dagegen korrespondieren die Längen der Sn–Sn-Bindungen im  $Sn_9^{4-}$ -Anion<sup>[111]</sup> in  $[Na@[2.2.2.crypt]]_4Sn_9$  mit 2.928(6)–3.308(5) Å gut mit jenen im  $[(SnPh_2)_4O_6]^{3-}$ -Cluster. Davon ausgenommen ist jedoch der Wert für den Abstand von 3.4035(12) Å für Sn(1)–Sn(3). Auf Basis dieser Beobachtung ist den besagten Sn–Sn-Kontakten im Anion der Titelverbindung möglicherweise ein gewisser kovalenter Charakter beizumessen.

Eine Suche nach literaturbekannten Zinn-Sauerstoff-Verbindungen liefert eine Unmenge an Ergebnissen. Zu erwähnen seien die Stannationen einiger ternärer Festkörperverbindungen, wie beispielsweise die Alkalimetallstannate(II) in  $Na_4[SnO_3]^{[142]}$  und  $K_4[SnO_3]^{[143]}$ , in denen jeweils isolierte  $SnO_3^{4-}$ -Zintl-Ionen mit nahezu  $C_{3v}$ -Symmetrie enthalten sind. Die entsprechenden Sn–O-Abstände belaufen sich auf 2.005–2.036 Å ( $Na_4[SnO_3]$ ) bzw. auf 2.041–2.052 Å ( $K_4[SnO_3]$ ). In der Hochtemperaturmodifikation von  $Sn_2O_3^{[144]}$  findet man dagegen über alle drei Sauerstoffatome kondensierte trigonale  $SnO_3$ -Pyramiden mit Sn–O-Bindungslängen von 2.028 Å. Diese Abstände fallen gut in den breiten Korridor der Sn–O-Distanzen im  $[(SnPh_2)_4O_6]^{3-}$ -Cluster von 1.977(5)–2.190(4) Å. Diese Wechselwirkungen (Tabelle 47) können zweifellos als kovalente Bindungen eingestuft werden.

Selbst eine Suche nach organosubstituierten Zinn-Sauerstoffmolekülen ergibt eine Vielzahl an Clustern mit zum Teil beachtlicher Größe. Eine Eingrenzung auf phenylierte Oxostannide mit Sn–O–Sn-Einheiten erlaubt es immerhin, ein wenig Überblick zu erhalten. Die Resultate umfassen dabei sowohl kleinere Moleküle wie das  $Ph_3Sn-O-SnPh_3^{[145]}$  (Sn–O-Abstände: 1.953 und 1.957 Å), als auch größere Cluster wie die als „trommelförmig“ bezeichneten, mit hexagonal-prismatischem Sn–O-Grundgerüst ausgestatteten  $[PhSn(O)O_2CC_6H_{11}]_6^{[146]}$  (Sn–O: 2.069–2.124 Å) und  $[Sn_6Ph_6(C_{14}H_{11}O_2)_6O_6]^{[147]}$  (Sn–O: 2.070(3)–2.171(3) Å). Des Weiteren lassen sich  $Sn_5(\mu_3-O)_2(\mu_3-ONep)_6$  sowie  $Sn_6(\mu_3-O)_4(\mu_3-ONep)_4$  (ONep =  $OCH_2CMe_3$ ) (Sn–O: 2.029(9)–2.211(8) Å für beide) anführen. Diese Verbindungen weisen eine quadratisch-pyramidale bzw. oktaedrische Sn-Anordnung auf, welche jeweils in nicht symmetrischer Weise über die O-Liganden verknüpft ist, ohne dabei Sn–Sn-Bindungen auszubilden.<sup>[148]</sup> Das  $[(SnPh_2)_4O_6]^{3-}$ -Anion ist jedoch der einzige

Cluster, dessen Grundgerüst ausschließlich aus Sn–O-Kontakten besteht, in dem die Sauerstoffatome keinerlei weitere Bindungspartner besitzen und die Zinnatome lediglich phenylsubstituiert sind. Nach bestmöglicher Kenntnis der äußerst umfangreichen Literatur scheint es sich bei diesem Cluster zudem um eines der wenigen Beispiele eines negativ geladenen, organylierten Oxostannids zu handeln. Die letzten, in diesem Zusammenhang noch erwähnenswerten Verbindungen sollen  $[M^{II}(18\text{-Krone-6})(\text{HMPA})_2][\text{Sn}(\text{SnPh}_3)_3]_2^{[149]}$  mit  $A^{II} = \text{Ca}, \text{Sr}$  sein, welche durch reduktive Insertion von Hexaphenyldistannan mit den entsprechenden Erdalkalimetallen synthetisiert wurden. Aufgrund der Verwendung desselben Edukts  $\text{Sn}_2\text{Ph}_6$  für die Darstellung der Titelverbindung sollte ein ähnlich ablaufender Mechanismus in Erwägung gezogen werden.

Diskussionswürdig scheint allemal die Ladung des Clusters zu sein, nicht zuletzt, da diese über die Gegenladungen der drei  $\text{K}^+$ -Atome pro  $[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]$ -Einheit bestimmt wurde. Jedoch lässt sich die Ladung des Clusters keineswegs über die Bindigkeiten der darin enthaltenen Atome festlegen, da es sich um keine elektronenpräzise Spezies handelt, doch kann die zugewiesene Gesamtladung von  $-3$  als plausibel gelten.

Überdies bleibt die Frage offen, auf welche Weise Sauerstoff in den Reaktionsansatz gelangt ist, wodurch die Bildung der Titelverbindung erst ermöglicht wurde. Denkbar sind Feuchtigkeitsspuren in einem der Edukte, möglicherweise in  $\text{Sn}_2\text{Ph}_6$  oder im durch Zuspitzen im Argongegenstrom eingebrachten *tert*-Butanol. Solche ins Reaktionsgefäß geratenen Spuren von Feuchtigkeit oder Sauerstoff sind durchaus nicht ungewöhnlich und wurden auch beim Einsatz von  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  beobachtet.<sup>[150]</sup> Desweiteren ist ein möglicher Aussalzeffekt durch das zugegebene *tert*-Butanolat, wie ihn auch *Joseph* feststellen konnte, nicht auszuschließen.<sup>[85]</sup> Festzuhalten bleibt, dass  $[(\text{K}@18\text{-Krone-6})_2(\text{NH}_3)_5]\{\text{K}_2[(\text{SnPh}_2)_4\text{O}_6]\}_2$  zwar als seltenes, im gleichen Zuge aber wohl als kaum zu reproduzierendes Produkt gelten muss.

## 3.6 Diphenylmonostannide

### 3.6.1 [Na@[2.2.2]crypt]SnHPh<sub>2</sub>

#### 3.6.1.1 Durchführung

Zu den vorgelegten Edukte Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (0.10 g, 0.29 mmol), elementares Natrium (0.020 g, 0.87 mmol) und [2.2.2]crypt (0.33 g, 0.87 mmol) wurden circa 20 ml flüssiges Ammoniak einkondensiert. Innerhalb weniger Wochen bei –40 °C färbte sich die tiefblaue Lösung hellrot. Nach vier Monaten konnten Anzeichen von Kristallen an der Glaswand und im Bodensatz beobachtet werden.

#### 3.6.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Bei genauerer Untersuchung des Bodensatzinhaltes stachen sogleich mehrere kleine, farblose Kristalle ins Auge, die in größeren, verwachsenen Verbänden hellorange erschienen. Es konnte ein sehr kleines Bruchstück isoliert und einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen werden. Dabei wurden lediglich 104 Platten (entsprechend einem  $\varphi$ -Bereich von 104°) gemessen.

Die sich anschließende Integration wurde mit dem X-Area Programmpacket<sup>[38]</sup> durchgeführt. Der Versuch einer numerischen Absorptionskorrektur schlug hingegen fehl, möglicherweise zeichnen der zu kleine Kristall oder die zu geringe Datenmenge (zu wenig äquivalente Reflexe) dafür verantwortlich. Dennoch konnte die Verbindung problemlos in der Raumgruppe  $P2_1/n$  gelöst<sup>[44]</sup> und verfeinert<sup>[46]</sup> werden. Dabei wurden die Lagen von einem Zinn-, einem Natrium-, sechs Sauerstoff-, zwei Stickstoff- sowie 30 Kohlenstoffatomen ermittelt und mittels eines anisotropen Modells verfeinert.

Die Wasserstoffatome der Phenylsubstituenten sowie der C-Atome des [2.2.2]crypt-Moleküls konnten unter Verwendung eines geeigneten Reitermodells fixiert werden.

Die relevanten Daten zur Einkristallstrukturanalyse von [Na@[2.2.2]crypt]SnHPh<sub>2</sub> sowie der Bearbeitung der erhaltenen Daten sind in Tabelle 48 aufgelistet.

---

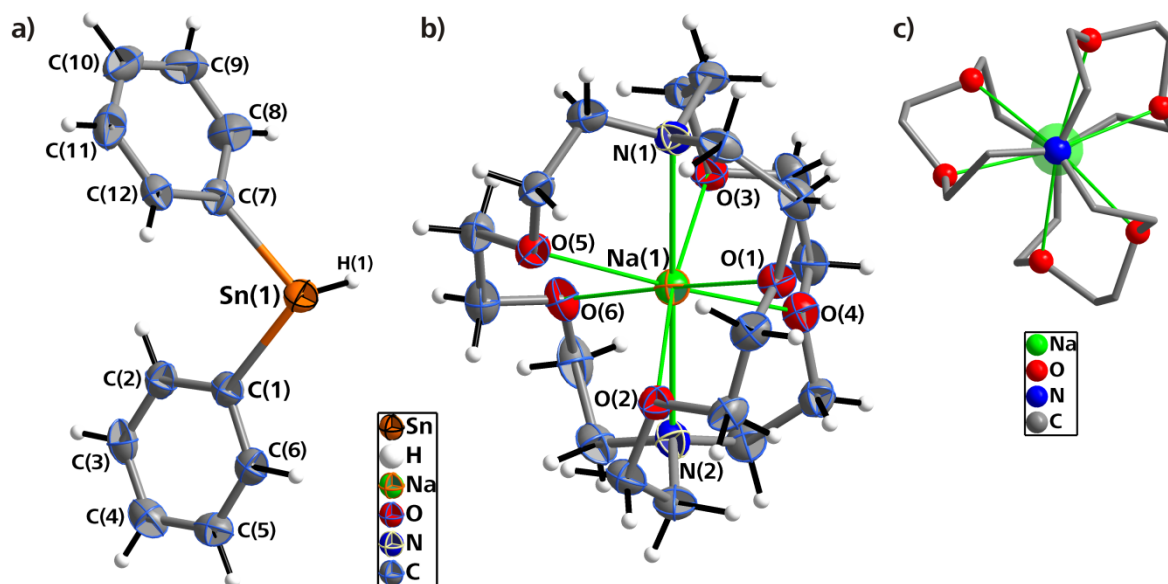
**Tabelle 48:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$ .

Summenformel	$\text{H}_{47}\text{Na}_1\text{C}_{30}\text{N}_2\text{O}_6\text{Sn}_1$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	673.38
Kristallfarbe, Kristallform	farbloser Quader
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/n$ (Nr. 14)
$Z$	4
$\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	0.858
$\rho_{\text{calc}}$ $[\text{mg}/\text{m}^3]$	1.403
$a$ $[\text{\AA}]$	12.681(3)
$b$ $[\text{\AA}]$	12.067(2)
$c$ $[\text{\AA}]$	20.899(4)
$\beta$ $[\text{\circ}]$	94.61(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	3187.8(11)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[\text{mm}]$	70.0
$\varphi$ -Inkrement $[\text{\circ}]$	1.0
$T$ $[\text{K}]$	123(2)
$F(000)$	1400
gemessene Reflexe	12083
unabhängige Reflexe	5484
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3183
$R_{\text{int}}$	0.0677
$\theta$ -Bereich $[\text{\circ}]$ / Completeness	1.95 – 25.48 / 92.6
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0854, 0.0843
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0407, 0.0751
Goof	0.793
Parameter / Restraints	365 / 0
Restelektronendichte $[\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	0.664 / –0.386

### 3.6.1.3 Strukturbeschreibung

[Na@[2.2.2]crypt]SnHPh<sub>2</sub> kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe  $P2_1/n$  aus und hat sämtliche Atome auf der allgemeinen Lage  $4e$  lokalisiert. Die asymmetrische Einheit setzt sich aus einem SnHPh<sub>2</sub><sup>−</sup>-Monostannidanion (Abbildung 63a) und einem [Na@[2.2.2]crypt]<sup>+</sup>-Kationenkomplex (Abbildung 63b) zusammen, welche insgesamt viermal pro Elementarzelle vorhanden sind.

Wie nach dem VSEPR-Konzept für Zinn als einem Element der vierten Hauptgruppe zu erwarten ist, besitzt das Anion einen trigonal pyramidalen Bau mit einer Winkelsumme deutlich unter 360° (Tabelle 49). Dabei nehmen die beiden Phenylsubstituenten einen Winkel von 100.73(16)° ein, während die beiden zwischen dem jeweiligen organischen Rest und dem H-Atom gemessenen Winkel deutlich höher liegen (106.22(12) und 107.27(12)°. Die einfach negative Ladung ergibt sich einerseits indirekt über die Gegenladung des Kations Na<sup>+</sup>, andererseits durch Anwendung des *Zintl-Klemm-Busmann*-Konzepts (III. 3.3.1.3). Demnach sollte das dreibindige Zinnatom nach der 8-N-Regel fünf Valenzelektronen besitzen, womit ihm eine einfach negative Ladung zugewiesen wird.



**Abbildung 63:** Anion SnHPh<sub>2</sub><sup>−</sup> (a) und Natrium-Cryptand-Komplex (b) in [Na@[2.2.2]crypt]SnHPh<sub>2</sub>. c) Blick auf den Kationenkomplex entlang seiner quasi-3-zähligen Achse zur Verdeutlichung der besonderen Konformationsisomerie des Chelatmoleküls. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Abbildungen a und b).

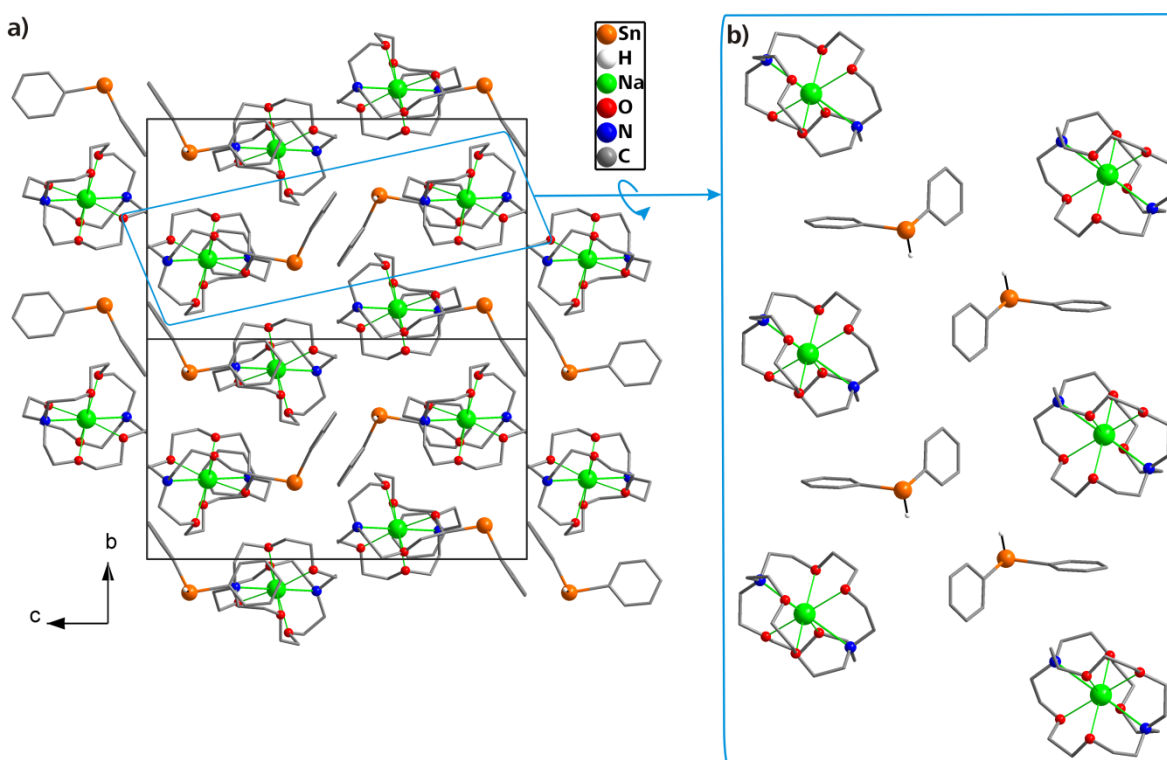
**Tabelle 49:** Ausgewählte Abstände und Winkel in [Na@[2.2.2]crypt]SnHPh<sub>2</sub>.

Abstände Anion	Sn(1)–C(1)	2.233(5) Å	Sn(1)–C(7)	2.221(4) Å	Sn(1)–H(1)	1.249(3) Å
	C(1)–C(2)	1.399(6) Å	C(2)–C(3)	1.382(7) Å	C(3)–C(4)	1.400(7) Å
	C(4)–C(5)	1.394(6) Å	C(5)–C(6)	1.386(7) Å	C(1)–C(6)	1.404(6) Å
	C(7)–C(8)	1.388(7) Å	C(8)–C(9)	1.392(7) Å	C(9)–C(10)	1.374(8) Å
	C(10)–C(11)	1.377(9) Å	C(11)–C(12)	1.399(7) Å	C(7)–C(12)	1.398(6) Å
Abstände Kation	Na(1)–N(1)	2.736(4) Å	Na(1)–N(2)	2.769(5) Å	Na(1)–O(1)	2.544(3) Å
	Na(1)–O(2)	2.502(3) Å	Na(1)–O(3)	2.525(3) Å	Na(1)–O(4)	2.471(3) Å
	Na(1)–O(5)	2.548(3) Å	Na(1)–O(6)	2.435(3) Å		
Winkel Anion	C(1)–Sn(1)–C(7)	100.73(16)°		C(1)–Sn(1)–H(1)	106.22(12)°	
	C(7)–Sn(1)–H(1)	107.27(12)°				



Ein ungewöhnliches Bild ergibt die Gestalt des [2.2.2]crypt-Moleküls (Abbildung 63b). Anders als die stabile Konformation, in der die  $\text{CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--O--CH}_2$ -„Arme“ im Blick auf die durch N(1) und N(2) verlaufende 3-zählige Achse annähernd gerade mit leichter Biegung verlaufen<sup>[151,152]</sup>, ergibt sich für das Cryptandmolekül in  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$  ein hiervon abweichendes Konformationsisomer. Dieses weist  $\text{CH}_2\text{--O--CH}_2\text{--O--CH}_2$ -Einheiten auf, die allesamt in gleicher Richtung um die Drehachse (welche allerdings kein Symmetrieelement der vorliegenden Raumgruppe ist) verdreht sind, was die in Abbildung 63c gezeigte Molekülgestalt ergibt. Scheinbar stellt dieses [2.2.2]crypt-Konformationsisomer das für die Ausbildung der Kristallstruktur von  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$  energetisch günstigere dar.

Wie auch in den Organostannid-Alkalimetall@[2.2.2]crypt-Verbindungen  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_4\text{Bu}_8$  (III. 3.3.3) oder  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  (III. 3.4.1) kommen die Anionen in der Titelverbindung ohne direkte Kontakte zu den Kationkomplexen aus (Abbildung 64b). Die Koordinationssphäre des Kationenkomplexes reicht aus, um die negative Ladung des  $\text{SnHPh}_2^-$ -Ions ausreichend zu kompensieren. Daraus ergibt sich eine Packung im Kristall, in der isolierte Stapel von kationischen und anionischen Baueinheiten entlang der kristallographischen [100]-Richtung verlaufen (Abbildung 64a), wobei diese leicht ineinander geschoben sind.



**Abbildung 64:** a) Strukturausschnitt der Verbindung  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$  zur Verdeutlichung des vorherrschenden Packungsprinzips. Projektion auf die  $bc$ -Ebene.

b) Vergrößerter Teil von a, in dem illustriert ist, dass die  $\text{SnHPh}_2^-$ -Monostannidanionen keinerlei direkte Kontakte mit den  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]^+$ -Einheiten eingehen, sondern vollständig isoliert vorliegen. Die Stapel kationischer und anionischer Baueinheiten sind dabei leicht ineinander geschoben. Aus Gründen der besseren Überschaubarkeit wurde eine Darstellung ohne Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen gewählt.

### 3.6.2 [K@[2.2.2]crypt]SnHPh<sub>2</sub>

#### 3.6.2.1 Durchführung

Unter Inertgasatmosphäre wurden 0.10 g Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (0.29 mmol), 0.034 g elementares Kalium (0.87 mmol), 0.162 g [2.2.2]crypt (0.430 mmol) und 0.114 g 18-Krone-6 (0.430 mmol) in einem Reaktionsgefäß vorgelegt, woraufhin circa 25 ml flüssiges Ammoniak einkondensiert wurden. Nach sechs Monaten Lagerung bei –40 °C konnte die mittlerweile leicht gelblich gefärbte Reaktionsmischung mit gelblich-rotem Bodensatz auf mögliche auskristallisierte Reaktionsprodukte untersucht werden.

#### 3.6.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Der rote Anteil des Bodensatzes erwies sich als Pulver, wohingegen die hellgelben Anteile von großen Ansammlungen verwachsener, farbloser Plättchen herrührten. Ein vorsichtig isoliertes, geeignet erscheinendes, farbloses, dünnes Plättchen konnte im Orientierungsexperiment zu 96 % indiziert und in einem Röntgenbeugungsexperiment untersucht werden.

Die über die gesamte Messung erhaltenen Reflexe konnten zu 94 % indiziert und anschließend integriert werden. Eine Lösung erfolgte mittels *charge flipping*<sup>[44]</sup> in *P*–1, woraufhin mit ShelXL<sup>[43]</sup> verfeinert wurde. Somit konnten die Lagen von einer Sn-, einer K-, sechs O-, zwei N- sowie 30 C-Atomen ermittelt und mit Hilfe eines anisotropen Strukturmodells gerechnet werden. Des Weiteren wurde eine numerische Absorptionskorrektur durchgeführt.

Sämtliche Wasserstoffatome konnten den Maxima der Elektronendichteverteilung um die C-Atome entnommen und infolgedessen isotrop verfeinert werden. Einzig das an das Sn-Atom gebundene H-Atom besitzt keine optimalen isotropen Auslenkungsparameter, was wahrscheinlich in der hohen Elektronendichte des Zinnatoms und der damit verbundenen, häufig beobachteten, diffusen Restelektronendichte um solche Atome begründet liegt.

Die relevanten Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von [K@[2.2.2]crypt]SnHPh<sub>2</sub> finden sich in Tabelle 50.

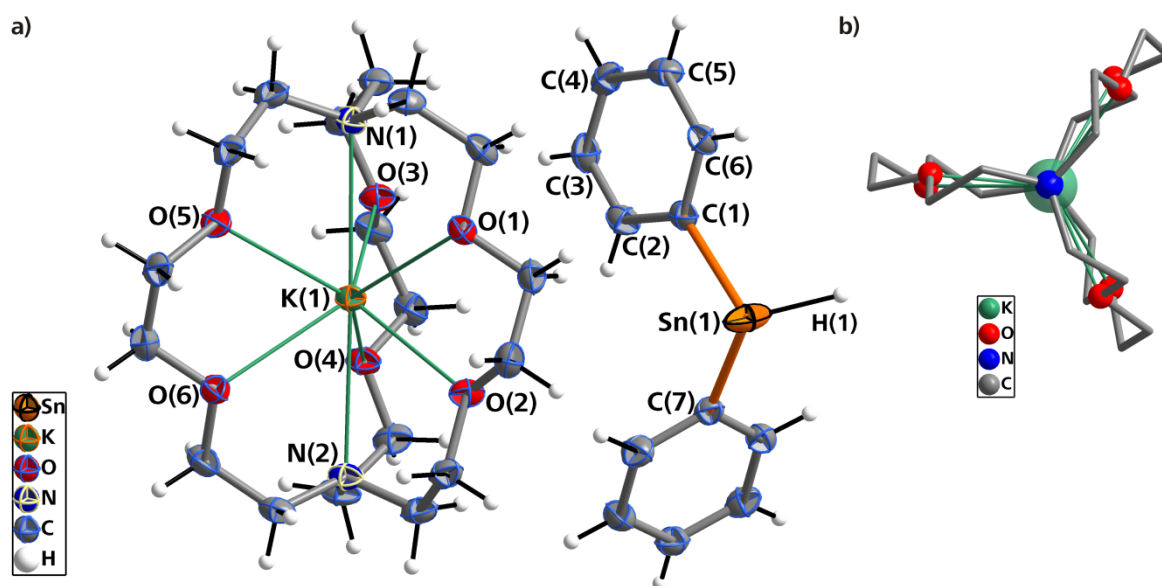
---

**Tabelle 50:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[K@[2.2.2]crypt]SnHPh_2$ .

Summenformel	$H_{47}K_1C_{30}N_2O_6Sn_1$
Formelmasse $[g \cdot mol^{-1}]$	689.49
Kristallfarbe, Kristallform	farbloses Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
$Z$	2
$\mu$ $[mm^{-1}]$	0.930
$\rho_{calc}$ $[mg/m^3]$	1.371
$a$ $[\text{\AA}]$	11.547(2)
$b$ $[\text{\AA}]$	12.385(3)
$c$ $[\text{\AA}]$	13.442(3)
$a$ $[\text{\AA}]$	75.85(3)
$\beta$ $[\circ]$	67.22(3)
$\gamma$ $[\circ]$	72.24(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	1670.4(6)
Röntgenquelle	$MoK_{\alpha}$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[mm]$	55.0
$\varphi$ -Inkrement $[\circ]$	0.9
$T$ $[K]$	123(2)
$F(000)$	716
$T_{min}, T_{max}$	0.7201, 0.8512
gemessene Reflexe	31538
unabhängige Reflexe	8024
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5406
$R_{int}$	0.0601
$\theta$ -Bereich $[\circ]$ / Completeness	2.58 – 28.88 / 91.2
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0677, 0.0841
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0392, 0.0783
Goof	0.899
Parameter / Restraints	365 / 0
Restelektronendichte $[e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	1.068 / –0.576

### 3.6.2.3 Strukturbeschreibung

Ebenso wie  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$  (III. 3.6.1), besteht die Kristallstruktur von  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$  aus den in der Summenformel ablesbaren Baueinheiten (Abbildung 65a), einem Diphenylmonostannid sowie einem Alkalimetall in der Kavität eines  $[2.2.2]\text{crypt}$ -Moleküls. Diese Atomgruppen setzen sich vollständig aus den in der triklinen Raumgruppe vorhandenen kristallographisch unabhängigen Atomen zusammen und füllen in doppelter Anzahl eine Elementarzelle der Titelverbindung. Das einfach negativ geladene Anion ist bereits in dem vorherigen Kapitel beschrieben worden und soll daher an dieser Stelle nur in Kürze Erwähnung finden. Sein trigonal pyramidal Bau wird durch die Bindungswinkel zwischen den drei kovalent an das Zinnatom gebundenen Atomen bestätigt (Tabelle 51).



**Abbildung 65:** a) Asymmetrische Einheit in  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$ , bestehend aus dem Kalium-Cryptand-Komplex sowie dem Anion  $\text{SnHPh}_2^-$ .

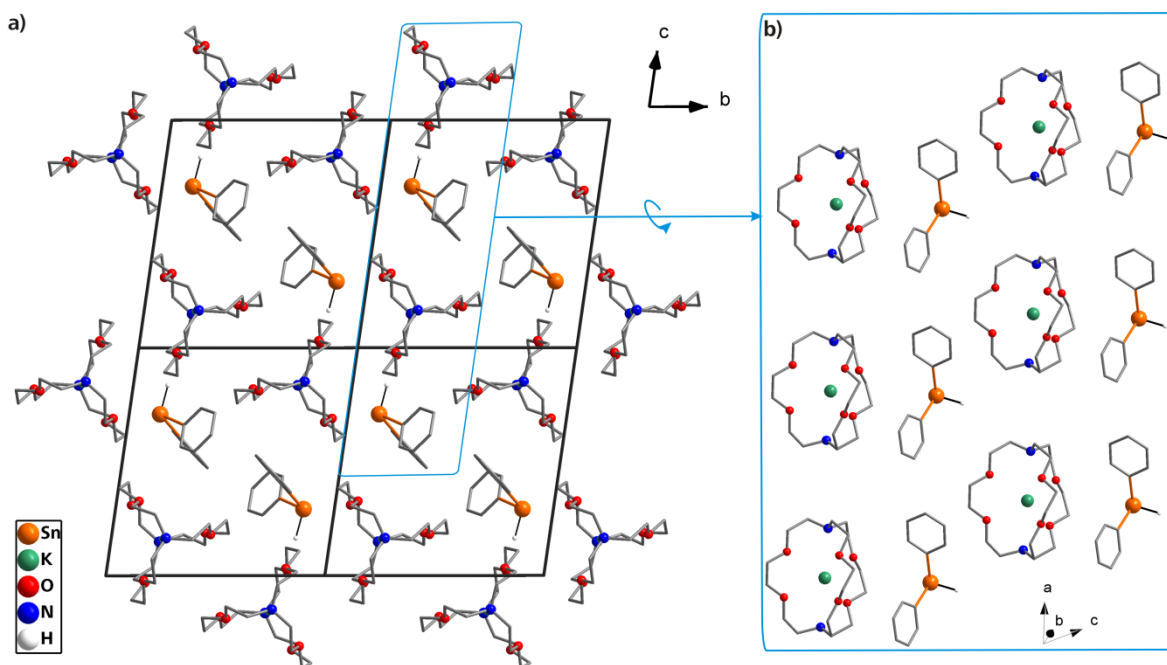
b) Blick auf den Kationenkomplex entlang seiner quasi-3-zähligen Achse zur Verdeutlichung der für  $[2.2.2]\text{cryptand}$ -Moleküle üblicherweise zu beobachtenden Konformationsisomerie (im Vergleich dazu siehe Abbildung 63c, Abschnitt III. 3.6.1).

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit (Abbildung a).

**Tabelle 51:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$ .

Abstände Anion	<b>Sn(1)–C(1)</b>	2.226(3) Å	<b>Sn(1)–C(7)</b>	2.230(3) Å	<b>Sn(1)–H(1)</b>	1.673(6) Å
	<b>C(1)–C(2)</b>	1.406(4) Å	<b>C(2)–C(3)</b>	1.394(4) Å	<b>C(3)–C(4)</b>	1.379(5) Å
	<b>C(4)–C(5)</b>	1.391(5) Å	<b>C(5)–C(6)</b>	1.393(4) Å	<b>C(1)–C(6)</b>	1.398(4) Å
	<b>C(7)–C(8)</b>	1.395(5) Å	<b>C(8)–C(9)</b>	1.398(5) Å	<b>C(9)–C(10)</b>	1.381(5) Å
	<b>C(10)–C(11)</b>	1.373(5) Å	<b>C(11)–C(12)</b>	1.399(4) Å	<b>C(7)–C(12)</b>	1.394(4) Å
Abstände Kation	<b>K(1)–N(1)</b>	3.047(2) Å	<b>K(1)–N(2)</b>	3.062(2) Å	<b>K(1)–O(1)</b>	2.775(2) Å
	<b>K(1)–O(2)</b>	2.898(3) Å	<b>K(1)–O(3)</b>	2.784(2) Å	<b>K(1)–O(4)</b>	2.846(2) Å
	<b>K(1)–O(5)</b>	2.812(2) Å	<b>K(1)–O(6)</b>	2.915(2) Å		
Winkel Anion	<b>C(1)–Sn(1)–C(7)</b>	99.02(10)°		<b>C(1)–Sn(1)–H(1)</b>	101.04(17)°	
	<b>C(7)–Sn(1)–H(1)</b>	107.27(19)°				

Bei Betrachtung des Kationenkomplexes  $[K@[2.2.2]crypt]^+$  zeigt sich die für dieses Cryptandmolekül üblicherweise anzutreffende Konformation. Die K–N- und K–O-Abstände liegen allesamt im erwarteten Bereich.<sup>[152]</sup> Direkte Kation-Anion-Kontakte sucht man indes vergeblich, vielmehr packen sich die einzelnen Baueinheiten in der Kristallstruktur isoliert voneinander (Abbildung 66a und b).



**Abbildung 66:** a) Packungsprinzip  $[K@[2.2.2]crypt]SnHPh_2$  an einem Strukturausschnitt verdeutlicht. Projektion auf die  $[bc]$ -Ebene.

b) Vergrößerter und in der Ansicht gedrehter Ausschnitt von a, in dem offenbar wird, dass die  $SnHPh_2^-$ -Monostannidanionen keine direkten Kontakte mit den  $[K@[2.2.2]crypt]^+$ -Einheiten ausbilden, sondern separiert voneinander vorliegen.

Aus Gründen der besseren Überschaubarkeit ohne Wasserstoffatome an den Kohlenstoffatomen.

### 3.6.3 Diskussion

Mit der Darstellung und röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$  (III. 3.6.1) und  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$  (III. 3.6.2) gelang es erstmals, Einkristalluntersuchungen an Verbindungen zu präsentieren, welche das Monohydriddiphenylmonostannidmonoanion  $\text{SnHPh}_2^-$  enthalten.

Die erwähnten Verbindungen isotyper Summenformel besitzen auch tatsächlich die vergleichbaren Baueinheiten  $[\text{A}'@[2.2.2]\text{crypt}]^+$  ( $\text{A}' = \text{Na}, \text{K}$ ) und  $\text{SnHPh}_2^-$ . Dennoch handelt es sich hierbei um keine isotypen Verbindungen in struktureller Hinsicht. So können zwar Ähnlichkeiten wie beispielsweise ein ähnlicher Darstellungsweg, die identischen Anionen, die isotypen Summenformeln oder die Tatsache, dass es sich bei beiden Verbindungen um keine Solvate handelt (obwohl beide in flüssigem Ammoniak synthetisiert wurden), beobachtet werden, dennoch bestehen gewisse Unterschiede. Als der augenscheinlichste lässt sich wohl die nicht identische Konformationsisomerie der  $[2.2.2]\text{crypt}$ -Moleküle beschreiben. Während in der Kaliumverbindung die meist beobachtete, vermutlich stabilere Konformation auftritt (Abbildung 65c), nimmt das Chelatmolekül in der Natriumverbindung eine geringfügig verdrehte Konformation ein (Abbildung 63b). Möglicherweise bedingt diese Tatsache auch weitere Gegensätze, die insbesondere in den unterschiedlichen Raumgruppen  $P2_1/n$  und  $P$  sowie den damit verbundenen, divergierenden Packungen der Baueinheiten in den jeweiligen Kristallen offenbar werden.

Lohnenswert erscheint auch ein Blick auf  $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-K-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3^{[117]}$ , in welchem die Spezies  $\text{SnPh}_3^-$  enthalten ist. Diese Verbindung wurde durch reduktive Spaltung von  $\text{Sn}_2\text{Ph}_6$  mit Hilfe von elementarem Lithium unter Anwesenheit von 18-Krone-6 erhalten. Die Titelverbindungen hingegen sind beide aus dem Dichlorodiphenylstannan  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  entstanden – formal durch zweifache Chloridabspaltung und Protonierung mittels eines  $\text{NH}_3$ -Moleküls. Welchen Einfluss jedoch das zugegebene Chelatreagenz  $[2.2.2]\text{crypt}$  hat, bleibt spekulativ. Denkbar ist, dass die Zugabe dieses Eduktes das Auskristallisieren von  $\text{SnHPh}_2^-$  bedingt und 18-Krone-6 dagegen jenes von  $\text{SnPh}_3^-$ . Gute Übereinstimmung liefern die Werte der mittleren Sn–C-Bindungen von 2.227 Å ( $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$ ), 2.228 Å ( $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$ ) und 2.232 Å ( $\{[\text{Li}(\text{NH}_3)_4](18\text{-Krone-6})\}\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3^{[117]}$ ). Im Gegensatz dazu weichen die in den jeweils trigonal-pyramidal gebauten Anionen gemessenen mittleren Winkel von 104.74° ( $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$ ) und 102.44° ( $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$ ) stark von den 96.05° im  $\text{SnPh}_3^-$ -Anion<sup>[117]</sup> ab. Dies lässt unterschiedlich hohe s-Orbital-Anteile der freien Elektronenpaare sowie divergierende p-Orbital-Charakter der Sn–C-Bindungen vermuten.<sup>[117]</sup> Es gilt jedoch zu bedenken, dass in den hier vorgestellten Anionen  $\text{SnHPh}_2^-$  aufgrund der stets höheren Restelektronendichte um das elektronenreiche Zinnatom eine zweifelsfreie Bestimmung der Position des zugehörigen H-Atoms nur mit Einschränkung möglich ist. Daher sind Diskussionen über C–Sn–H-Winkel mit Vorsicht zu genießen.

Einen durchaus bedeutsamen Beitrag können die beiden Titelverbindungen zu dem von *Caseri* seit vielen Jahren begangenen Forschungsgebiets der Polystannanchemie leisten. Wie in III. 3.1 zusammengefasst, konnte in jenen Arbeiten gezeigt werden, dass bei der Reaktion von Organozinnhalogeniden wie beispielsweise  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  mit Natrium in flüssigem Ammoniak  $\text{SnHPh}_2^-$  anstatt des lange Zeit postulierten  $\text{SnPh}_2^{2-}$  als Intermediat in Lösung entsteht.<sup>[126,127]</sup> Eben dies konnte nun mit Hilfe der beiden Titelverbindungen  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$  und  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{SnHPh}_2$  auf Basis von Einkristallstrukturdaten verifiziert werden, welche die  $^{119}\text{Sn}$ -NMR-Untersuchungen<sup>[126,127]</sup> (siehe Abbildung 40) in starker Weise stützen.

## 3.7 Ein Triphenylmonoplumbid

### 3.7.1 [K@18-Krone-6]PbPh<sub>3</sub>

#### 3.7.1.1 Durchführung

Folgende Edukte kamen für die Darstellung der hier vorgestellten Verbindung [K@18-Krone-6]PbPh<sub>3</sub> zum Einsatz: 0.10 g Pb<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub> (0.11 mmol), 0.017 g elementares Kalium (0.44 mmol) und 0.116 g 18-Krone-6 (0.440 mmol). Innerhalb von vier Monaten entfärbte sich die zunächst tiefblaue Lösung vollständig mit dem Ergebnis einer fahlgelben Reaktionsmischung. An der Gefäßwand konnten farblose, nadelförmige Kristalle beobachtet werden.

#### 3.7.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Die Kristalle von der Glaswand zeigten sich bei näherer Untersuchung als große, gleichmäßig sechseckig geformte, farblose Kristalle, die – nachdem sie vorsichtig zerteilt worden waren – in einer Orientierungsmessung hohe Intensität und eine Vielzahl an Reflexen aufwiesen. Aus mehreren von solchen Bruchstücken konnte das am besten geeignet erscheinende Exemplar einer Einkristallstrukturuntersuchung unterzogen werden. Allerdings erwiesen sich die erhaltenen Reflexdaten am darauffolgenden Tag als für eine Strukturlösung qualitativ zu gering. Möglicherweise handelte es sich beim untersuchten Kristall um einen Mehrling, wofür einige Tatsachen sprachen. In der Folge konnte erneut ein Kristall aus dem zuvor überprüften Reaktionsansatz gefunden und isoliert werden, welcher zu 95 % indizierbar war. Während der anschließenden Messung trat viermal der „Read-Out-Head“-Fehler auf.

Als dann wurde der resultierende Datensatz triklin integriert und in der Raumgruppe *Pnma* gelöst<sup>[44]</sup>. Auf Basis dieser Lösung schloss sich eine Verfeinerung<sup>[43]</sup> an, im Laufe derer ein sinnvolles Strukturmodell für die fehlgeordnete Verbindung gefunden werden konnte. Eine nachgeschaltete Absorptionskorrektur<sup>[39]</sup> war allerdings nicht mit der per X-PREP auf orthorhombisch modifizierten Aufstellung und Lösung kompatibel, woraufhin die Verfeinerung zusammenbrach. Infolgedessen wurde eine erneute Integration angestrengt, wobei das entsprechende, numerisch absorptionskorrigierte hkl-File<sup>[39]</sup> unmittelbar für die Lösung der Kristallstruktur per *charge flipping*<sup>[44]</sup> Verwendung fand. Die Verfeinerung mit ShelXL ergab schnell das Bild einer durchaus komplizierter lagefehlgeordneten Verbindung (siehe dazu III. 3.7.1.3), welche nahezu alle Atome der Verbindung mit einschließt. Diese konnte unter gezielter Verwendung von „PART –1“-Befehlen sowie geeignetem „Splitten“ von Atomlagen aufgelöst werden. Damit verbunden war auch stets eine manuelle Halbierung des Besetzungsfaktors der auf allgemeinen Lagen positionierten Atome (angesichts einer Spiegelebene als die Fehlordnung gewissermaßen „erzeugendes“ Symmetrieelement). Die Lage einiger Atome auf der Spiegelebene erzeugte zusätzliche Widrigkeiten in der Verfeinerung der Struktur, da die Elektronendichte um solche spezielle Lagen nur schwerlich auf zwei Atomlagen zugeordnet werden konnte und stattdessen als ein einziges Atom verfeinert wurde. Einige dieser konnten jedoch gesplittet werden, woraufhin eine der beiden dadurch erhaltenen Atompositionen wieder gelöscht wurden und die bestehende mittels „PART –1“-Befehl und mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 versehen wurde. Letztendlich gelang es, eine Pb-, eine K-, sechs O- und 30 C-Lagen zu verfeinern, wovon das Blei- und das Kaliumatom sowie vier Kohlenstoffatome auf speziellen Lagen *4c* positioniert sind. Die verbleibenden Atome besetzen allesamt die allgemeine Lage *8d* und bilden gemeinsam eine Orientierung des 18-Krone-6- sowie des Organoplumbidmoleküls, weshalb sie mit dem „PART –1“-Befehl verfeinert wurden.

Die Wasserstoffatome der C-Atome der Phenylreste sowie des Chelatmoleküls wurden per Reitermodell (HFIX) konstruiert. Für die dem 18-Krone-6-Molekül angehörigen, auf speziellen Lagen sitzenden Atome C(22) und C(30) konnten auf diese Art keine H-Atome zugewiesen werden, da diese jeweils zu zwei Kronenetherorientierungen zugehörig sind, was wiederum Vorgaben der Konnektivität verletzt und eine konstruierte H-Atorausrichtung nicht erlaubt.

Eine vergleichsweise hohe, maximale Restelektronendichte von  $2.12 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$  findet sich im Abstand von  $0.92 \text{ \AA}$  vom Pb-Atom entfernt, was die Position des lone-pairs wiedergeben könnte.

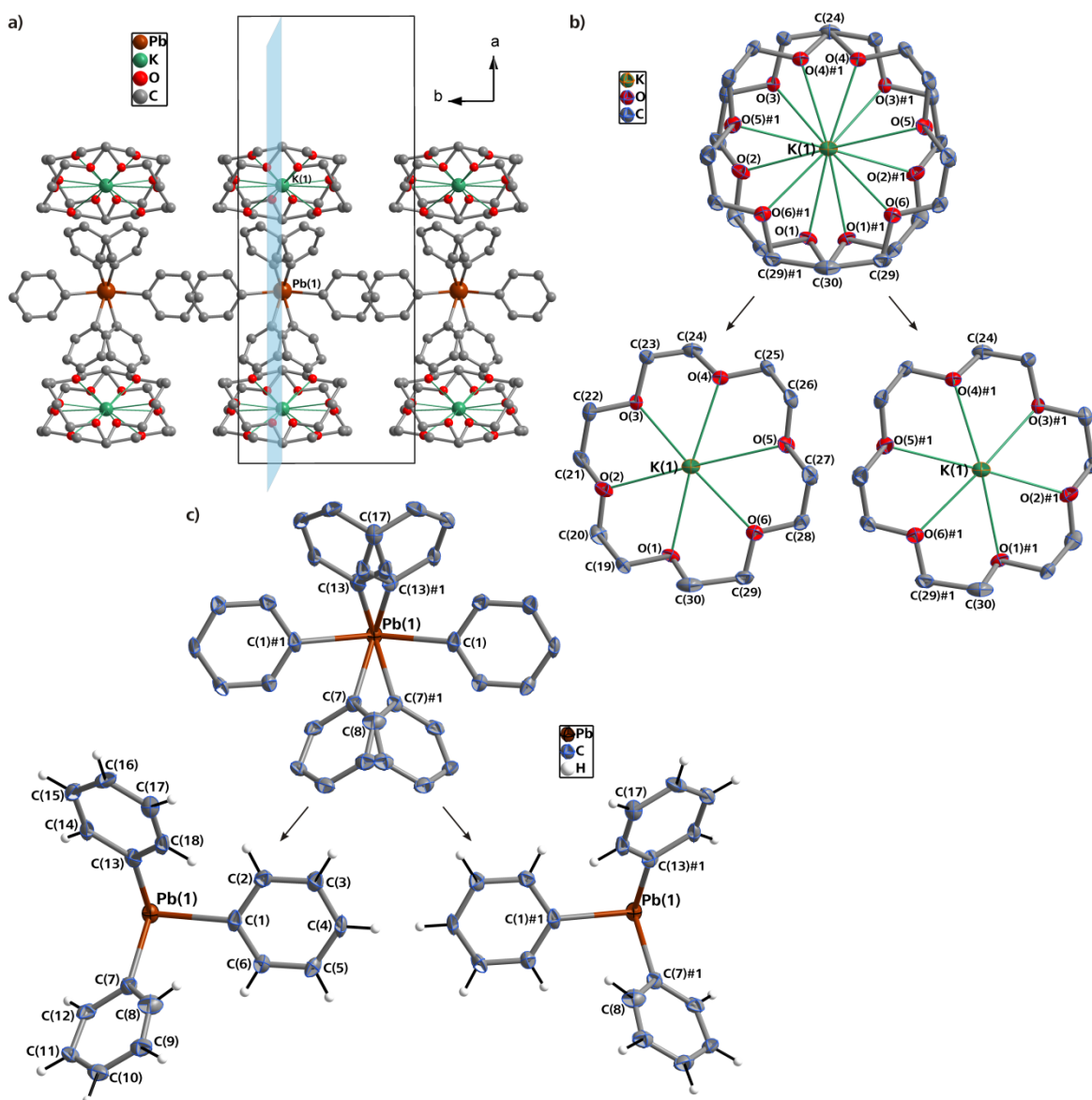
**Tabelle 52:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{K@18-Krone-6}]\text{PbPh}_3$ .

Summenformel	$\text{H}_{51}\text{K}_1\text{C}_{36}\text{O}_6\text{Pb}_1$
Formelmasse [ $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$ ]	741.93
Kristallfarbe, Kristallform	farbloser Quader
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$Pnma$ (Nr. 62)
$Z$	4
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	5.739
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.616
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	24.669(5)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	9.7284(19)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	12.638(3)
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	3032.9(10)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Detektorabstand [mm]	60.0
$\varphi$ -Inkrement [ $^\circ$ ]	0.8
$T$ [K]	123(2)
$F(000)$	1472
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.3286, 0.5152
gemessene Reflexe	38324
unabhängige Reflexe	3729
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3209
$R_{\text{int}}$	0.890
$\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ] / Completeness	27.70 – 2.31 / 98.8
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0523, 0.1410
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0453, 0.1393
GooF	1.175
Parameter / Restraints	325 / 0
Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	2.122 / –2.451



### 3.7.1.3 Strukturbeschreibung

Die Kristallstruktur von  $[\text{K@18-Krone-6}]\text{PbPh}_3$  besteht ausschließlich aus den in der Summenformel repräsentierten Untereinheiten  $[\text{K@18-Krone-6}]^+$  und  $\text{PbPh}_3^-$ , die jeweils in vierfacher Ausführung in der Elementarzelle vorhanden sind. Beide weisen eine Orientierungsfehlordnung auf, die sich entlang einer Spiegelebene (Abbildung 67a) manifestiert.



**Abbildung 67:** Orientierungsfehlordnung des Kationenkomplexes  $[\text{K@18-Krone-6}]^+$  und des Triphenylplumbidions  $\text{PbPh}_3^-$  in  $[\text{K@18-Krone-6}]\text{PbPh}_3$ .

a) zeigt einen Ausschnitt der Verbindung, der die Verflechtung der beiden Orientierungen der Baueinheiten wiedergibt. In hellblauer Farbe ist eine der entlang der  $[\text{ac}]$ -Ebene verlaufenden Spiegelebenen der Raumgruppe  $Pnma$  dargestellt.

b)  $[\text{K@18-Krone-6}]^+$  in beiden, miteinander „verknüpften“ Orientierungen (oben), sowie den aufgelösten, per „PART –1“-Befehl erhaltenen Orientierungen.

c) Analog b) ist hier die Orientierungsfehlordnung des  $\text{PbPh}_3^-$  dargestellt.

Der besseren Übersichtlichkeit wegen sind auf manchen Abbildungen die H-Atome ausgespart.

b) und c): Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = x, 1.5–y, z.

Zugehörige Abstände und Winkel siehe Tabelle 53.

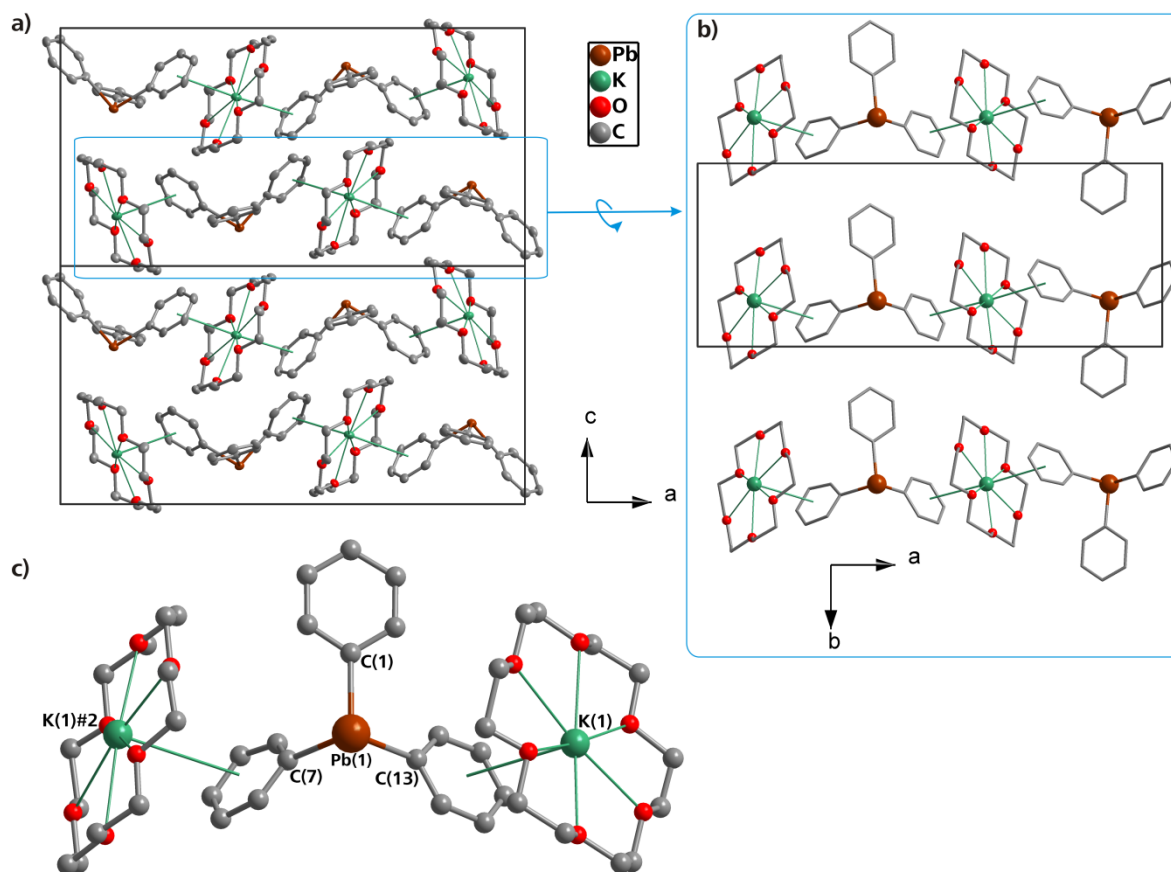
Das trigonal-pyramidal gebaute Triphenylplumbid (Abbildung 67c) kann als elektronenpräzises Molekül eingestuft werden, dessen dreibindiges Bleiatom als Element der vierten Periode ein freies Elektronenpaar und damit eine negative Ladung besitzen sollte. Dies wird überdies durch die einfach positive Gegenladung des  $K^+$ -Kations verifiziert. Beide Orientierungen des Anions, welche in Abbildung 67c gezeigt sind, haben die Atome Pb(1), C(8) und C(17) gemeinsam, die allesamt auf speziellen Lagen verortet sind. Für die Ermittlung der jeweiligen Zugehörigkeit der drei Phenylreste pro Pb-Atom wurde davon ausgegangen, dass diese den größtmöglichen Abstand voneinander einnehmen sollten. Abstände und Winkel im  $PbPh_3^-$ -Monoplumbid können Tabelle 53 entnommen werden und sollen im folgenden Abschnitt in den Kontext aus der Literatur bekannter, verwandter Verbindungen gestellt werden.

**Tabelle 53:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $[K@18\text{-Krone-6}]PbPh_3$ . Diese gelten analog für die alternative Orientierung beider Baueinheiten, der kationischen sowie der anionischen.

Abstände Anion	Pb(1)–C(1)	2.331(15) Å	Pb(1)–C(7)	2.330(17) Å	Pb(1)–C(13)	2.318(16) Å
	C(1)–C(2)	1.40(2) Å	C(2)–C(3)	1.41(2) Å	C(3)–C(4)	1.41(2) Å
	C(4)–C(5)	1.39(2) Å	C(5)–C(6)	1.38(2) Å	C(1)–C(6)	1.39(2) Å
	C(7)–C(8)	1.33(2) Å	C(8)–C(9)	1.36(2) Å	C(9)–C(10)	1.39(2) Å
	C(10)–C(11)	1.41(3) Å	C(11)–C(12)	1.40(2) Å	C(7)–C(12)	1.38(2) Å
	C(13)–C(14)	1.45(2) Å	C(14)–C(15)	1.41(3) Å	C(15)–C(16)	1.41(3) Å
	C(16)–C(17)	1.405(19) Å	C(17)–C(18)	1.38(2) Å	C(13)–C(18)	1.38(2) Å
Abstände Kation	K(1)–O(1)	2.740(11) Å	K(1)–O(2)	2.759(12) Å	K(1)–O(3)	2.739(12) Å
	K(1)–O(4)	2.790(12) Å	K(1)–O(5)	2.874(12) Å	K(1)–O(6)	2.948(12) Å
	C(23)–C(24)	1.388(16) Å	O(4)–C(24)	1.487(14) Å	C(29)–C(30)	1.658(13) Å
	O(1)–C(30)	1.342(16) Å				
Winkel Anion	C(1)–Pb(1)–C(7)	93.0(6)°		C(1)–Pb(1)–C(13)	93.8(6)°	
	C(7)–Pb(1)–C(13)	96.6(6)°				

Aufgrund des der Orientierungsfehlordnung zugrundeliegenden Symmetrieelements sind die Anteile der jeweiligen Orientierung mit 50 % zu beziffern. Dies gilt auch für den in Abbildung 67b gezeigten Kationenkomplex  $[K@18\text{-Krone-6}]^+$ . Dessen Fehlordnung kann als das Bild zweier Ringe, welche sich an zwei Stellen schneiden und etwas gegeneinander verkippt sind, beschrieben werden. Übertragen auf die Atomlagen der hier zu untersuchenden kationischen Baueinheit bedeutet dies, dass die Atome C(24) und C(30) beiden Orientierungen gemein sind, weshalb jene auf der Spiegelebene platziert sind. Darin liegt auch die Tatsache begründet, dass für C(24) und C(30) keine H-Atome konstruiert werden konnten (vgl. III. 3.7.1.2). Insbesondere die Lage von C(30) sorgt für Unstimmigkeiten die C–C-Bindungslängen betreffend. So wird für C(29)–C(30) bzw. C(29)–C(30)#1 ein ungewöhnlich langer Abstand von 1.658(13) Å berechnet, was Ausdruck einer nicht optimal aufgelösten Lagefehlordnung ist. Versuche, das betreffende C-Atom per Splitatommodell von der speziellen Lage zu nehmen und somit auf chemisch sinnvollere Weise in die beiden Orientierungen einzugliedern, waren allerdings nicht erfolgreich.

Überdies lassen die von 2.739(12) bis 2.948(12) Å reichenden K–O-Abstände (vgl. Tabelle 53) eine etwas von der Mitte der Kavität des Chelatmoleküls ausgelenkten Lage des K-Atoms vermuten. Auch dies könnte im berechneten Modell für die Orientierungsfehlordnung begründet liegen. Der Abstand des Kaliumkations von einer Ausgleichsebene durch das Kronenethermolekül C(1)–C(12)/O(1)–O(6) beträgt wiederum lediglich 0.0047 Å. Für weitere Abstände innerhalb des Kationenkomplexes finden sich in Tabelle 53.



**Abbildung 68:** a) Kristallstruktur von  $[K@18\text{-Krone-6}]PbPh_3$  anhand zweier benachbarter Elementarzellen mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $[010]$ -Richtung.

b) Um  $90^\circ$  gedrehter Ausschnitt aus **a**, welcher die Stapelung der isolierten, 1-dimensionalen  $[K@18\text{-Krone-6}]PbPh_3$ -Stränge entlang der  $b$ -Achse zeigt.

c) illustriert die K-Phenyl-Kontakte in vergrößerter Weise.

In allen Darstellungen ist nur eine der beiden Orientierungen gezeigt. Sämtliche Abbildungen ohne H-Atome. Symmetrieeoperation zur Generierung äquivalenter Atome:  $\#2 = -0.5+x, 1.5-y, 0.5-z$ .

Bei einer Untersuchung der Packung innerhalb der Kristallstruktur von  $[K@18\text{-Krone-6}]PbPh_3$  müssen zunächst mögliche intermolekulare Wechselwirkungen in Betracht gezogen werden. In diesem Zusammenhang fällt die Ausrichtung der organischen Substituenten auf (Abbildung 68c). Sie sind annähernd parallel zu den Kronenethermolekülen gedreht und selbst die Mittelpunkte beider Zyklen kommen sich relativ nahe. Die Abstände K–Phenylmittelpunkt betragen  $3.764(3)$  für  $K(1)\#2$  und  $3.540(3)$  Å für  $K(1)$  (vgl. Abbildung 68). Somit kann eine Koordination des aromatischen  $\pi$ -e $^-$ -Systems der Phenylsubstituenten an das Kaliumatom des Kationenkomplexes postuliert werden. Dadurch wird eine Ausbildung von unendlichen, 1-dimensionalen  $[K@18\text{-Krone-6}]PbPh_3$ -Strängen entlang der kristallographischen  $[100]$ -Richtung erreicht (Abbildung 68a). Diese Stränge stehen in keinem beobachtbaren, direkten Kontakt untereinander, was insbesondere in Abbildung 68b verdeutlicht ist. Vielmehr stapeln sich solche Stränge entlang der  $b$ -Achse. Aufgrund des Fehlens von Molekülen des Solvens Ammoniak können keinerlei Wasserstoffbrücken beobachtet werden. Somit bleibt selbst das sich an der Spitze der trigonalen  $PbPh_3$ -Pyramide befindliche freie Elektronenpaar unkoordiniert, was jedoch der Stabilität der Kristallstruktur offensichtlich keinen Abbruch tut.

### 3.7.2 Diskussion

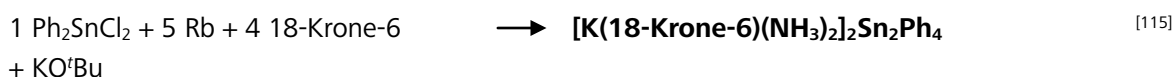
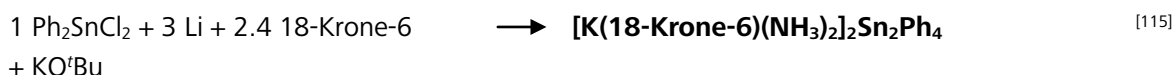
Nachdem das  $\text{SnPh}_3^-$ -Anion bereits bekannt ist (z.B. in  $\{\text{Li}(\text{NH}_3)_4\}(\text{18-K-6})\text{SnPh}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ <sup>[117]</sup>), ist es nun erstmals gelungen, die homologe Bleispezies  $\text{PbPh}_3^-$  in  $[\text{K@18-Krone-6}]\text{PbPh}_3$  in kristalliner Form darzustellen und röntgenographisch zu charakterisieren. Einzig als Ligand innerhalb des Nickel(0)-Gemischtligandkomplexes  $\text{NaNi}(\text{PbPh}_3)(\text{PPh}_3)_3(\text{THF})_5$  konnte  $\text{PbPh}_3^-$  bisher isoliert werden.<sup>[153]</sup> Nähere Informationen zur Charakterisierung der besagten Verbindung werden in der Veröffentlichung jedoch nicht gegeben; es ist davon auszugehen, dass diese NMR-spektroskopisch geschehen ist. In denselben Untersuchungen sollten Verbindungen des Typs  $\text{A}^{\text{I}}\text{EPh}_3$  ( $\text{A}^{\text{I}} = \text{AM}$ ;  $\text{E} = \text{Si, Ge, Sn, Pb}$ ) mit  $\text{Ni}(\text{cod})_2$  in THF einen Ligandenaustausch eingehen. Ein homoleptischer Komplex  $\text{A}^{\text{I}}\text{Ni}(\text{PbPh}_3)_x(\text{THF})_y$  konnte jedoch aufgrund deren Instabilität nicht isoliert werden. Die Ausgangssubstanz war dabei  $\text{NaPbPh}_3$ , welches *in situ* durch Behandlung von  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  mit elementarem Na in THF dargestellt und  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopisch verifiziert wurde. Jedoch konnte kein kristallines Material erhalten werden.

Organosubstituierte Bleianionen sind ohnehin äußerst rar. Zwar existieren einige Verbindungen mit dem  $[\text{PbPh}_3\text{Cl}_2]^-$ -Anion, jedoch findet sich in diesen Verbindungen die negative Ladung formal nicht am Bleiatom. Hierzu zählen beispielsweise  $[\text{NMe}_4][\text{PbPh}_3\text{Cl}_2]$ <sup>[154]</sup> oder  $[\text{PPh}_4][\text{PbPh}_3\text{Cl}_2]$ <sup>[155]</sup>, deren Kristallstrukturen mittels Röntgenstrukturanalyse eindeutig belegt sind. In diesen nehmen die Phenylsubstituenten eine trigonal-planare Umgebung um das Zentralatom Pb ein, während die beiden Cl-Atome in einer Art 3-Zentren-4-Elektronen-Bindung die trigonale Bipyramide vervollständigen. Auch ein verzerrt oktaedrisch gestaltetes Anion  $[\text{PbPh}_2\text{Cl}_4]^{2-}$  mit *trans* angeordneten Phenylsubstituenten konnte als  $[\text{P}^+\text{Bu}_4]^-$ -Salz dargestellt werden.<sup>[155]</sup> Ein interessantes Phenylpolyplumbid sollte an diese Stelle noch Erwähnung finden: Durch Zugabe von  $\text{PhMgBr}$  zu  $\text{PbBr}_2$  konnte das Tris(triphenylplumbid)plumbid  $[\text{Pb}(\text{PbPh}_3)_3]^-$  erhalten werden, welches bemerkenswerterweise elongierte Pb–Pb-Abstände von 2.98 Å ausweist.<sup>[156]</sup>

Die zuletzt genannte Reaktion kann auch der Darstellung der neutralen Bleiphenylverbindungen  $\text{PbPh}_4$  sowie  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  dienen.<sup>[157, 158]</sup> Letztere stellte eine Ausgangssubstanz der Reaktion zur Titelverbindung  $[\text{K@18-Krone-6}]\text{PbPh}_3$  dar. Der mittlere Pb–C-Abstand in  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$ <sup>[159]</sup> liegt mit 2.222 Å jedoch unter demjenigen der Titelverbindung, der sich auf 2.326 Å beläuft. Auch das Tetraphenylblei  $\text{PbPh}_4$ , welches gemittelte Pb–C-Abstände von 2.19 Å<sup>[160]</sup> bzw. 2.196 Å<sup>[161]</sup> (jüngere Neubestimmung der Kristallstruktur) verzeichnet, liegt diesbezüglich unterhalb jener im  $\text{PbPh}_3^-$ -Anion. Eine denkbare Erklärung könnte in der durch die negative Ladung im Triphenylplumbidmonoanion erhöhte Coulombabstoßung zu finden sein. Dadurch würden die Pb–C-Bindungen über die Summe der Kovalenzradien ( $1.46 + 0.77 = 2.23$  Å) hinaus verlängert werden. Überdies wird im Anion von  $[\text{K@18-Krone-6}]\text{PbPh}_3$  ein deutlich kleinerer mittlerer C–Pb–C-Winkel von 94.5° beobachtet als beispielsweise in  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  (108.7°)<sup>[159]</sup>. Dieser Umstand lässt sich einfach durch die unterschiedliche Bindigkeit der Bleiatome in den beiden Verbindungen erklären. Während im  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  eine nahezu tetraedrische Umgebung der Pb-Atome vorzufinden ist, stößt das freie Valenzelektronenpaar im  $\text{PbPh}_3^-$ -Anion die organischen Substituenten erheblich stärker ab.

### 3.8 Reduktion von Organozinnverbindungen: Neue Zugänge zu bekannten Verbindungen

Im Rahmen des Forschungsvorhabens des vorliegenden Kapitels III. 3 (vgl. auch III. 3.1) konnten neben erstmals erhaltenen Verbindungen auch solche synthetisiert werden, welche bereits bekannt waren. Die eingesetzten, zu den entsprechenden Produkten führenden Edukte mitsamt explorierter Stöchiometrien seien in Kürze aufgeführt:



Die Tatsache, dass sich die Chloridsubstituenten von monomeren Diorganozinn-dichloridbausteinen wie  $^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  abspalten und in Lösung gehen, verwundert keineswegs. Ein Beleg hierfür findet sich in der Kristallisation von  $\text{Li}(\text{NH}_3)_4\text{Cl} \cdot \text{NH}_3$ <sup>[162]</sup>.

Anders gestaltete es sich beim Einsatz von  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ , das sowohl mit Lithium als auch mit Rubidium reduziert wurde, um eine Wurtzkupplung des Monostannans zu erreichen. Ziel war es, diese beiden bisher noch nicht als Gegenionen eines Diphenyldistannidions beobachteten Alkalimetalle mit diesem zur Kristallisation zu bringen. Dabei sollten die aussalzenden Eigenschaften des zuvor hergestellten, als fertiges Salz mit eingewogenen  $\text{KO}^t\text{Bu}$  unterstützend wirken.<sup>[85]</sup> Doch in beiden Fällen – mit Li wie mit Rb – wurde das bekannte  $[\text{K}(\text{18-Krone-6})(\text{NH}_3)_2]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$ <sup>[115]</sup> in Form einer Unmenge, nahezu perfekt gewachsener, roter Kristalle erhalten. Damit kann zum einen der von *Joseph* untersuchte Aussalzeffekt von *tert*-Butanolat<sup>[85]</sup> bestätigt werden, zum anderen erscheint die Kristallisation des Kaliumdistannidammoniakats (mit in Lösung vorliegenden  $\text{K}^+$ -Kationen des Butanolats) aus gewissen Gründen gegenüber den analogen Li- oder Rb-Verbindungen begünstigt zu sein. Im Falle von Rubidium könnte eine Ursache in den Gitterenergien möglicher kristalliner Rb-Sn-Ammoniakate liegen, was die Darstellung der nicht isotypen Verbindung  $\{[\text{Rb}@\text{18-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  (III. 3.4.2) unterstreicht. Überdies ließe sich daraus schlussfolgern, dass das durch direkte Reduktion mit elementarem Alkalimetall „gekuppelte“ Stannid nicht unmittelbar mit dem für die Wurtzkupplung verantwortlichen Element zu kristallisieren beginnt, sondern vornehmlich in Lösung geht und erst mit dem favorisierten Gegenion  $\text{K}^+$  einen (wohl stabileren) Kristall ausbildet.

Die bereits von *Wiesler* beobachtete vollständige Reduktion von monomeren Organozinnverbindungen<sup>[117]</sup> (durch Phenyl-Abwanderung) konnte auch beim Einsatz des Polydibutylstannans beobachtet werden, was zu  $\text{K}_6\text{Sn}_4(\text{OH})_2 \cdot \text{NH}_3$ <sup>[117]</sup> und wiederholt zu  $[\text{K}@\text{[2.2.2]crypt}]_2\text{Sn}_5$ <sup>[163]</sup> führte.

### 3.9 Zusammenfassung und Ausblick

Die markantesten Ergebnisse und Erkenntnisse des vorliegenden Kapitels sollen an dieser Stelle in Kürze aufgeführt werden. Abbildung 69 hilft hierbei, den Überblick zu wahren.

- Durch Alkalimetall-vermittelte, direkte Reduktion von Polydibutylstannan in flüssigem Ammoniak konnten die neuen *Zintl*-Anionen  $\text{Sn}_3\text{Bu}_6^{2-}$  und  $\text{Sn}_4\text{Bu}_8^{2-}$  in  $[\text{Na}@\text{(12-Krone-4)}_2]_2\text{Sn}_3\text{Bu}_6$  (III. 3.3.1),  $\{[\text{K}(\text{18-Krone-6})]_2(\text{18-Krone-6})\}(\text{Sn}_4\text{Bu}_8) \cdot 5\text{NH}_3$  (III. 3.3.2) und  $[\text{K}@\text{[2.2.2]crypt}]_2\text{Sn}_4\text{Bu}_8$  (III. 3.3.3) realisiert werden. Aromatische Ligandensysteme stellen demnach keine unbedingte Notwendigkeit für die erfolgreiche Kristallisation von organylierten Polystanniden dar. Hierdurch ist auch die Reihe der bekannten *catena*-Stannide  $\text{Sn}_2\text{R}_4^{2-}$ ,  $\text{Sn}_3\text{R}_6^{2-}$ ,  $\text{Sn}_6\text{R}_{12}^{2-}$  mit  $\text{Sn}_4\text{R}_8^{2-}$  um ein Polystannid mit der Kettenlänge vier angewachsen.
- Der zwar erfolgreiche, aber in präparativer Hinsicht sehr aufwendige Weg über Polystannane zeigte sich mit vielen Problemen behaftet. Insbesondere bei Versuchen zur Darstellung diverser Polystannane (bzw. der zur Synthese notwendigen Monomere) im Rahmen der Zulassungsarbeit von *Dengg* wurden nur sehr geringe Ausbeuten sowie meist unbrauchbare, stark verunreinigte Organomonostannane oder Polystannanprodukte erhalten. Zudem wiesen die damit gemachten Ansätze nur geringe „Kristallisationsquoten“ auf. Darüber hinaus erschwert die hohe Lichtempfindlichkeit der Polydialkylstannane ein geregeltes Arbeiten in besonderem Maße.
- Das Vorhaben, Polydialkylstannane mit einer homologen Reihe an *n*-Alkylresten einzusetzen, um die oberen und unteren „Grenzen“ der Alkylkettenlänge für die Gewährleistung des Wachstums von Solvatkristallen zu ermitteln, konnte in keiner Weise quantifizierbare Ergebnisse liefern. Dahingehende Versuche, Polydi-*n*-alkylstannane oder Polydi( $\omega$ -alkylphenyl)stannane<sup>[165]</sup> umzusetzen, waren nicht von Erfolg gekrönt. Somit muss der Einfluss der Größe der organischen Reste in Hinblick auf die Art der sich bildenden Polystannide weitestgehend unklar bleiben.
- Bereits von *Wiesler* angestellte Untersuchungen zur Wurtzkupplung von Diarylzinndichloriden konnten erfolgreich fortgeführt werden und mündeten in der Darstellung der neuen Verbindungen  $[\text{K}@\text{[2.2.2]crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4$  (III. 3.4.1),  $\{[\text{Rb}@\text{18-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  (III. 3.4.2) und  $[\text{Cs}@\text{[2.2.2]crypt}]_2\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot \text{NH}_3$  (III. 3.4.3). Formal können diese Reaktionen als eine Dehalogenierung aufgefasst werden, bei der die Chlorsubstituenten abgespalten und die entstehenden Zinnfragmente miteinander eine Bindung eingehen.
- Dadurch konnte das bekannte  $\text{Sn}_2\text{Ph}_4^{2-}$ -Anion<sup>[114]</sup> nun auch mit Rubidium und Cäsium als Gegenionen in kristalliner Form erhalten werden. Bei  $\{[\text{Rb}@\text{18-Krone-6}]_2(\text{NH}_3)_7\}\text{Sn}_2\text{Ph}_4 \cdot 2\text{NH}_3$  handelt es sich um das erste Rubidium-Phenylpolystannid.
- Wie *Wiesler* vorangehend beobachten konnte, ist eine Wurtzkupplung mit alkylierten Diorganozinndichloriden nicht durchführbar, was auch in dieser Arbeit beim Einsatz von  $^n\text{Pr}_2\text{SnCl}_2$  sowie  $^n\text{Bu}_2\text{SnCl}_2$  seine Bestätigung fand. Dagegen führte  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$  zu den beschriebenen Verbindungen (III. 3.4, 3.5, 3.6). Andere Diarylzinndichloride (z.B. Di( $\omega$ -propylphenyl)zinndichlorid  $(\text{PhC}_3\text{H}_6)_2\text{SnCl}_2$ ) ergaben bei gleicher Behandlung hingegen keinerlei kristalline Produkte. Es liegt die Vermutung nahe, dass die Butylsubstituenten keine ausreichende Abschirmung der Zinn-Zinn-Bindungen ermöglichen, obgleich dies eine notwendige Voraussetzung darstellt. Wie gezeigt wurde, können aber stattdessen bereits bestehende Sn–Sn-Bindungen in Fragmenten des gespaltenen Polystannans genügend stabilisiert werden, um die beschriebene Kristallstruktur auszubilden.



- Indem es gelang, die beiden nicht isostrukturellen Verbindungen [Na@[2.2.2]crypt]SnHPh<sub>2</sub> (III. 3.6.1) und [K@[2.2.2]crypt]SnHPh<sub>2</sub> (III. 3.6.2) zu synthetisieren sowie röntgenographisch zu charakterisieren, konnte das Vorhandensein des SnHPh<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anions bei Reduktion von Organostannanen durch Alkalimetalle in flüssigem Ammoniak indirekt verifiziert werden. Bisher wurde diese These lediglich durch NMR-Untersuchungen gestützt.<sup>[126,127]</sup>
- Inwieweit die kristallisierende, anionische Organostannidspezies – neben ihrer Bildungsenthalpie – von beeinflussbaren Faktoren wie der Art der Gegenionen, der Stöchiometrie oder der Art der organischen Reste beeinflusst ist, bleibt höchst diskutabel. Selbst die Wahl des Chelatreaquenzes wirkt sich scheinbar auf die Kristallisation möglicher Organostannide aus: Bei Einsatz von [2.2.2]crypt erhält man beispielsweise die bei Verwendung von 18-Krone-6 noch nie beobachteten SnHPh<sub>2</sub><sup>-</sup>-Anionen (siehe unten). Was den erwähnten Einfluss der gewählten Stöchiometrie Alkalimetall/(Poly-)Organostannan anbelangt, sei auf Tabelle 33 verwiesen, welche die nur marginal vorhandene Korrelation zwischen Stöchiometrie und erhaltenen Produkten eindrucksvoll aufzeigt.

Abschließend seien einige Ideen für denkbare Anschlussarbeiten mit Fokus auf organosubstituierte Polytetrelide und insbesondere auf entsprechende Polystannide in Ausblick gestellt:

- Um den oben dargelegten Schwierigkeiten hinsichtlich der Ausbeute, dem Aufwand sowie der Reinheit der eingesetzten Polystannane zu begegnen, erscheint es außerordentlich vielversprechend, den von *Caseri* in jüngster Zeit etablierten, neuartigen Weg der Polystannandarstellung (<sup>[126,127,131]</sup> und III. 3.1) aufzugreifen. Nach dieser Methode werden die Polystannane direkt in flüssigem Ammoniak dargestellt, woraufhin das Lösungsmittel abgedampft wird (zu erwähnen sei in diesem Zusammenhang noch die Entwicklung eines ähnlichen, zweiten Zugangsweges zu Polystannanen in flüssigem Ammoniak, der als zweischrittige Polymerisation tituiert wird;<sup>[131]</sup> bemerkenswerterweise kommt es dabei zu von der einschrittigen Polymerisation divergierenden Produkten<sup>[131]</sup>). Anschließend könnten in bewährter Weise Alkalimetalle zur Reduktion des Polystannans sowie Chelatreaquenzen zugegeben werden und erneut Ammoniak aufkondensiert werden. Diese Methode birgt immense präparative Erleichterungen und arbeitstechnische Vorteile, wie die vollständig entfallende Diorganodihydrostannansynthese (vgl. Kap. III. 3.2.1), den höheren Grad an inertem Arbeiten aufgrund der Möglichkeit, durchgehend in einem Reaktionsgefäß zu verbleiben sowie den viel höheren Ausbeuten.
  - Mit dieser, eben erwähnten Methode (<sup>[126,127,131]</sup> und III. 3.1) ist es zudem möglich, Polydiarylstannane darstellen, was über die bisher favorisierte Dehydropolymerisation nicht gelang (<sup>[131]</sup> und Tabelle 33). Diese sind weniger lichtempfindlich als Polydialkylstannane<sup>[131]</sup> und könnten durch Reduktion in flüssigem Ammoniak zu interessanten, weiteren Organostannidclustern führen.
  - In derselben Arbeit<sup>[131]</sup> konnte die Gruppe um *Caseri* copolymere Organostannane synthetisieren, die durch direkte Reduktion in flüssigem Ammoniak möglicherweise zu Arylalkylstanniden führen könnten.
  - Für Germanium konnten bisher nur wenige Beispiele von Organomonogermaniden in flüssigem Ammoniak erhalten werden<sup>[167]</sup>. Der Einsatz von mittels Dehydropolymerisation dargestellten Polygermanen blieb jedoch in der erwähnten Arbeit erfolglos. Allerdings könnte die beschriebene, für Polystannane etablierte Methode der *in situ*-Generierung<sup>[126,127]</sup> auch auf Polygermane übertragen werden.
-



- Was überdies noch aussteht, ist die Untersuchung entsprechender Silane – idealerweise mit dem Zugangsweg über Polysilane, da eine Wurtzkupplung ausgehend von Monosilanen wenig vielversprechend erscheint. Dies könnte zu interessanten, neuartigen Organosiliciden führen. Inwieweit der beschriebene *in situ*-Zugangsweg in flüssigem Ammoniak<sup>[126,127]</sup> hierfür geeignet ist, bleibt zu untersuchen. Doch könnte auch die Dehydropolymerisation von Organosilanen ins Auge gefasst werden. Üblicherweise geschieht dies mittels Zirkoniumkatalysatoren.<sup>[168]</sup> Vor kurzem konnte zudem gezeigt werden, dass die Organosilane  $\text{PhSiH}_3$  und  $\text{PhMeSiH}_2$  mit dem Nickel-basierten Katalysator  $[(\text{dippe})(\text{Ni}(\mu\text{-H}))_2]$  (dippe = 1,2-Bis(diisopropylphosphino)ethan) in einer „Dehydrokupplungsreaktion“ zu Polysilanen polymerisiert werden können.<sup>[169]</sup>

## 4 Clusteranionen des Siliciums, des Germaniums sowie des Zinns

Den Strukturbeschreibungen des folgenden Kapitels wird zunächst eine kurze Einführung vorangehen. Anders als in den Kapiteln III. 2 und III. 3 soll die Diskussion und Bewertung der erhaltenen Ergebnisse jedoch nicht zusammenfassend am Ende, sondern vielmehr bereits innerhalb der Strukturbeschreibungen der einzelnen Verbindungen geschehen.

### 4.1 Einführung

Bereits in der Einleitung der vorliegenden Dissertation, auf die an dieser Stelle verwiesen sei, wurde die mittlerweile sehr facettenreiche *Zintl*-Chemie der Tetrelide thematisiert. Daher sollen in der folgenden Einführung lediglich einige weitere Aspekte, *Zintl*-Ionen des Siliciums, des Germaniums und des Zinns betreffend, angeschnitten werden, wobei besonderes Augenmerk auf vier- und neunatomige Spezies gelegt werden soll.

Bei  $\text{Tt}_4^{4-}$ -Ionen handelt es sich um elektronenpräzise, tetraedrisch gebaute Käfige. Diese sind isostrukturell zu den neutralen, tetraederförmigen Molekülen der Gruppe 15, wie beispielsweise  $\text{P}_4$ , aufgebaut. Wie für solch hochgeladene Spezies zu erwarten, zeigen die  $\text{Tt}_4^{4-}$ -Cluster eine Bindungsaufweitung, wofür eine erhöhte Coulombabstoßung verantwortlich zeichnet. Sie waren lange Zeit lediglich aus Festkörpern  $\text{A}_4\text{Tt}_4$ <sup>[170, 171, 172, 173, 174]</sup> bekannt. Für die Elemente Zinn und Blei konnte *Fleischmann*<sup>[175]</sup> schließlich zeigen, dass  $\text{Tt}_4^{4-}$ -Ionen auch aus Lösung auskristallisiert werden können (mit  $\text{Tt} = \text{Sn}, \text{Pb}$ ). Neueste Ergebnisse NMR-spektroskopische Untersuchungen in flüssigem Ammoniak belegen nun erstmals auch die Existenz von  $\text{Si}_4^{4-}$ - und  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Ionen in Lösung.<sup>[13]</sup> In diesem Zusammenhang ist auch die kürzlich erfolgte Darstellung eines neuartigen  $\text{Si}_4^{3-}$ -Ions aus der nominellen ternären Phase „ $\text{Li}_2\text{Na}_2\text{Si}_9$ “ zu erwähnen.<sup>[91]</sup>

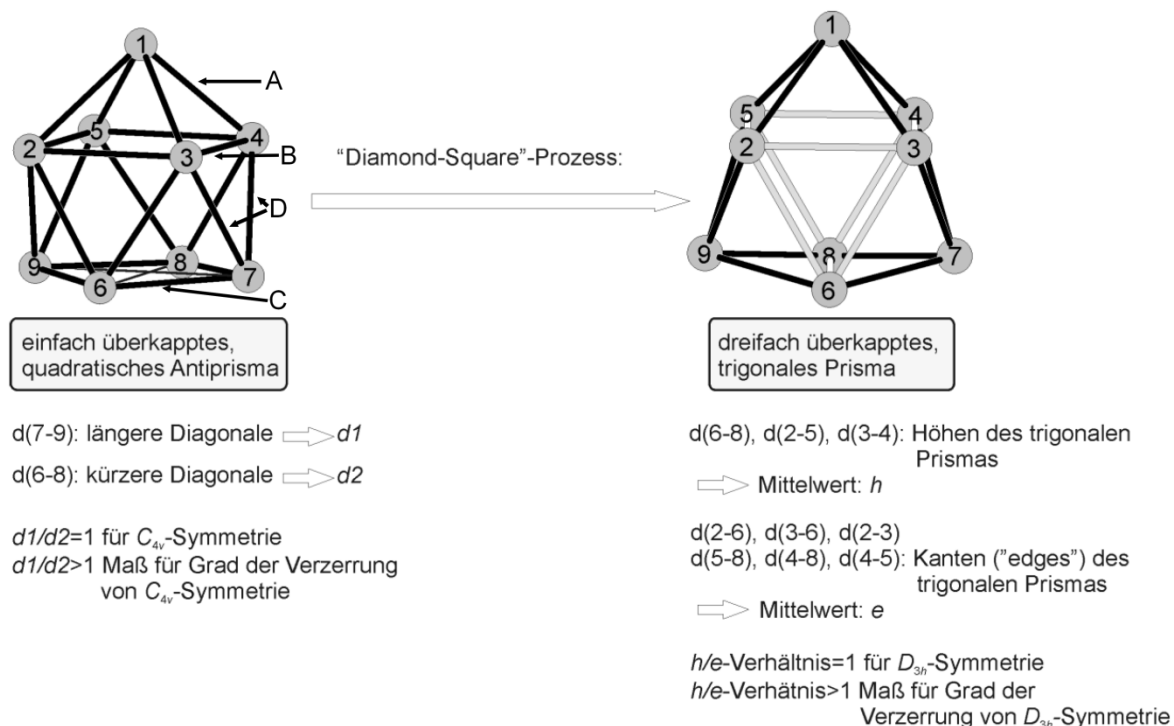
Für *Zintl*-Ionen des Germaniums, die denen seiner Homologen sehr ähnlich sind, sei im Wesentlichen auf die Arbeiten von *Suchentrunk*<sup>[176]</sup> und *Härtl*<sup>[91]</sup> verwiesen. Neben den Tetragermaniddianionen, die ausschließlich aus Festkörpern bekannt sind<sup>[177]</sup>, konnte das seltene  $\text{Ge}_4^{2-}$  (in derselben Publikation mit  $\text{Sn}_4^{2-}$ ) aus Lösung charakterisiert werden, was jedoch die bisher einzigen Beispiele von  $\text{Tt}_4^{2-}$ -Ionen darstellt.<sup>[178]</sup> *Rudolph* hatte dieses Ion auf Basis von NMR-Messungen vorhergesagt.<sup>[179]</sup> Daneben ist  $(\text{tBu}_3\text{Si})_4\text{Ge}_4$ , eine molekulare Ge-Verbindung mit einem  $\text{Ge}_4$ -Tetraeder, bekannt.<sup>[180]</sup>

Durch Solvation von  $\text{A}_4\text{Tt}_9$ -Phasen (außer für  $\text{Tt}=\text{Si}$ ; solche Phasen existieren nicht) kann der darin enthaltene Nonatetrelidcluster in Lösung und zur Kristallisation gebracht werden. Um die Kristallbildung zu begünstigen, hat sich die Zugabe von chelatisierenden Reagenzien als äußerst erfolgsversprechende Maßnahme etabliert. Insbesondere für Zinn konnten so zahlreiche Verbindungen mit chelatisierten Kationen synthetisiert werden (vgl. Tabelle 74 in Abschnitt III. 4.3.3). Neben diesem Weg der Solvation können Nonatetrelide zum Teil auch durch direkte Reduktion des Elements erhalten werden, wie beispielsweise  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3]$ .<sup>[181]</sup> Um Zugang zu  $\text{Si}_9^{4-}$ -Clustern zu erhalten, muss der Weg über  $\text{A}_{12}\text{Si}_{17}$ -Phasen<sup>[182, 183]</sup> gegangen werden, in welchen  $\text{Si}_9^{4-}$ - und  $\text{Si}_4^{4-}$ -Cluster nebeneinander vorliegen. Solche Phasen existieren beispielsweise auch für Germanide.<sup>[184]</sup>

Die Gestalt der aus binären  $\text{A}_4\text{Tt}_9$ -Phasen bekannten Nonatetrelidkäfige  $\text{Tt}_9^{4-}$  lässt sich gemäß den *Wade-Mingos*-Regeln<sup>[185]</sup> bestimmen, die ursprünglich für die Herleitung der Clustergestalt von

Boranen entwickelt wurden. Demnach weist ein neunatomiger, vierfach negativ geladener Tetrelidcluster 40 Valenzelektronen auf (4 Elektronen pro Gerüstatom). 9 Elektronenpaare verbleiben jeweils in den  $2p_z$ -Orbitalen der Gerüstatome, womit 22 übrige Gerüstelektronenpaare zur Verfügung stehen. Unter Verwendung der Formel  $2n+4$  ( $n$  = Zahl der Gerüstatome;  $2 \cdot 9 + 4 = 22$ ) lässt sich diese Zahl errechnen und entspricht damit einem *nido*-Gerüst, also einem zweifach überkappten, quadratischen Antiprisma, dem eine der Ecken fehlt. Daraus ergibt sich das in Abbildung 70 gezeigte einfach überkappte quadratische Antiprisma, welches  $C_{4v}$ -Symmetrie besitzt. Im Falle eines  $Tt_9^{2-}$ -Käfigs kann mit Hilfe der *Wade*-Regeln die Gestalt eines *closo*-Polyeders ( $20 e^- = 2n+2$ ) bestimmt werden, was einem regulären, neunatomigen Deltaeder – einem dreifach überkappten trigonalen Prisma – entspricht. Dieses weist  $D_{3h}$ -Symmetrie auf. Oftmals liegt die experimentell real erhaltene, in Form von Festkörper- oder Solvatstrukturen beobachtete Clustergestalt eines  $Tt_9$ -Käfigs zwischen jenen beiden symmetrisch idealisierten Käfigabmessungen. Durch den „Diamond-Square“-Prozess<sup>[186]</sup> lassen sich diese beide Symmetrien ineinander überführen.

Der Grad der Verzerrung von den genannten Symmetrien lässt sich durch die in Abbildung 70 erläuterten Verhältnisse  $d1/d2$  und  $h/e$  berechnen. Weitere Parameter (A, B, C, D) sorgen für eine bessere Vergleichbarkeit verschiedener Abmessungen unterschiedlicher Nonatetrelidkäfige. Schließlich liefert auch der Verkipfungswinkel  $\alpha$  (Diederwinkel zwischen den beiden Dreiecksflächen des nicht überkappten Rechtecks) einen Hinweis auf die Abweichung von der quadratisch prismatischen Symmetrie (nicht in Abbildung 70 eingezeichnet), indem er bei zunehmender Verzerrung stärker über 0 liegt.



**Abbildung 70:** Anhand bestimmter Verhältnisse innerhalb der Gerüste des einfach überkappten, quadratischen Antiprismas und des dreifach überkappten, trigonalen Prismas als die dem „Diamond-Square“-Prozess zugrundeliegenden Polyeder kann die Abweichung eines beliebigen Nonatetrelids  $Tt_9^x$  ( $x = 2, 3, 4$ ) von den Idealsymmetrien  $C_{4v}$  und  $D_{3h}$  berechnet werden. Abbildung entnommen aus [85].

## 4.2 Tetratetreliid-Cluster $\text{Si}_4^{4-}$ , $\text{Ge}_4^{2-}$ und $\text{Sn}_4^{4-}$

### 4.2.1 $\text{K}_3(\text{K}_{0.62}\text{Rb}_{0.38})\text{Si}_4$

#### 4.2.1.1 Durchführung

$\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$  (0.120 g, 0.0980 mmol),  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$  (0.063 g, 0.099 mmol),  $\text{SbPh}_3$  (0.053 g, 0.15 mmol) und 18-Krone-6 (0.040 g, 0.15 mmol) wurden in ein *Schlenk*-Gefäß eingewogen und per Kondensation mit ca. 25 ml flüssigem Ammoniak befüllt. Die augenblicklich gelbliche Färbung der flüssigen Phase veränderte sich nach einigen Tagen nach hellrot. Es blieb ein schwarz erscheinender Bodensatz. Nach mehreren Monaten wurde in dem Ansatz vergeblich nach kristallinen Produkten gesucht. Über ein Jahr später bei einer Lagerungstemperatur von ca.  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  war das Ammoniak unbemerkt verdunstet, was auf eine Undichtigkeit des Reaktionsgefäßes zurückzuführen ist. Zurück blieb lediglich ein als weißlich zu beschreibendes Pulver.

#### 4.2.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Mit Hilfe des Aufsichtbinokulars wurde dieses weiße Pulver näher untersucht, was zur Entdeckung weniger schwarz-roter Kristalle führte. Ein geeignetes Exemplar konnte einem Röntgenbeugungsexperiment am IPDS I unterzogen werden.

Zunächst wurden die erhaltenen Reflexdaten triklin integriert, um darauffolgend die Raumgruppenbestimmung vorzunehmen. Die Auslöschungsbedingungen sprachen für eine Lösung in der kubischen Raumgruppe  $P\bar{4}3n$ . Dies entspricht auch der Raumgruppe der Verbindungen  $\text{K}_4\text{Si}_4^{[177]}$  oder  $\text{Rb}_4\text{Si}_4^{[177]}$ , mit deren Zellparametern die zu bestimmende Verbindung große Ähnlichkeiten aufweist. Eine erneute Integration resultierte in einem absorptionskorrigierten hkl-File, mit welchem die anschließende Strukturlösung<sup>[44]</sup> und -verfeinerung<sup>[43]</sup> vorgenommen wurde.

Bei ersten Lösungen, die mit allen drei Atomsorten K, Rb und Si operierten, ergab sich keine sinnvolle Zuweisung der Elektronendichten. Erst unter Ausschluss von Rb für die unter Verwendung *charge flipping*<sup>[44]</sup> durchgeführte Lösung erhielt man das augenscheinlich korrekte Strukturmotiv. Allerdings zeigte eines der beiden symmetrisch unabhängigen Kaliumatome ungewöhnlich vergrößerte anisotrope Auslenkungsparameter. Daraufhin wurde versucht, eine mögliche Besetzungsfehlordnung dieser Atomposition mit Hilfe der Einführung von zwei weiteren freien Variablen zu ermitteln. Die dafür frei zu verfeinernden FVAR-Werte für K(1) und Rb(1) (an selber Stelle) sollten sich jedoch per SUMP-Restraint zu 1.0 addieren. Es ergab sich ein Verhältnis der Besetzungsfehlordnung der Position K/Rb(1) von K/Rb = 62 % : 38 %.

Die letztendlich erhaltenen Atome K(1), Rb(1), Si(1) (zu einem Drittel besetzt) und K(2), Si(2) (ganz besetzt) wurden allesamt anisotrop verfeinert. Es konnte die Summenformel  $\text{K}_3(\text{K}_{0.62}\text{Rb}_{0.38})\text{Si}_4$  aufgestellt werden.

Abschließend wurde mit Hilfe des Programmpakets PLATON<sup>[40]</sup> auf korrekte Symmetrie sowie auf mögliche Verzwilligung getestet.

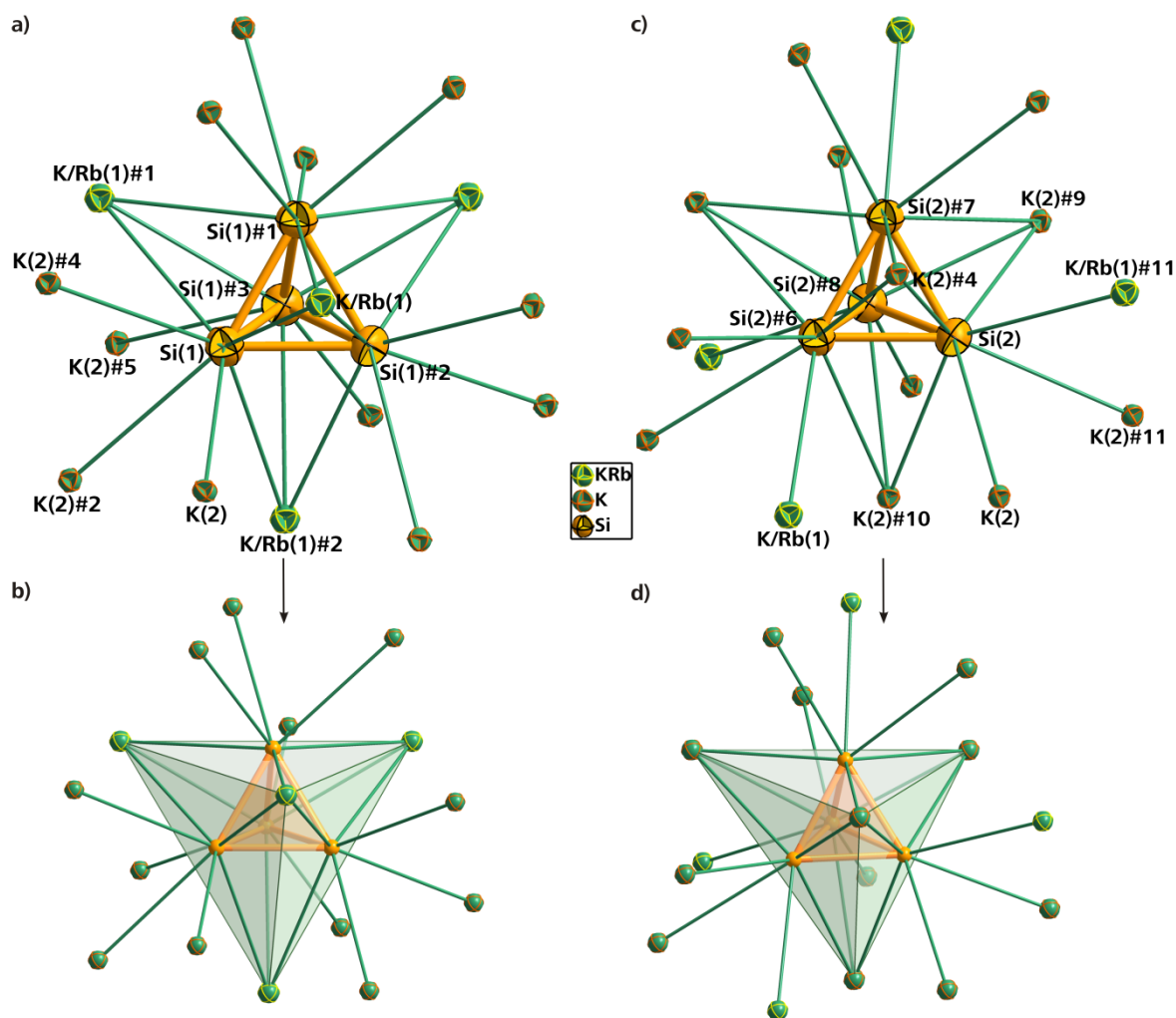
---

**Tabelle 54:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $K_3(K_{0.62}Rb_{0.38})Si_4$ .

Summenformel	$K_{3.62}Rb_{0.38}Si_4$
Formelmasse [g·mol <sup>-1</sup> ]	286.38
Kristallfarbe, Kristallform	schwarz-roter Quader
Kristallsystem	kubisch
Raumgruppe	$P-43n$ (Nr. 218)
$Z$	8
$\mu$ [mm <sup>-1</sup> ]	3.659
$\rho_{\text{calc}}$ [mg/m <sup>3</sup> ]	1.792
$a$ [Å]	12.8581(15)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	2125.8(4)
Röntgenquelle	MoK $\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	75.0
$\varphi$ -Inkrement [°]	1.0
$T$ [K]	123(2)
$F(000)$	1112
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.4140, 0.7292
gemessene Reflexe	10930
unabhängige Reflexe	592
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	476
$R_{\text{int}}$	0.1173
$\theta$ -Bereich [°] / Completeness	24.43 – 2.24 / 100.0
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0775, 0.1585
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0628, 0.1515
Goof	1.029
Parameter / Restraints	26 / 1
Restelektronendichte [e·Å <sup>-3</sup> ]	0.902 / –1.205

### 4.2.1.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

Wie in den isostrukturell zur Titelverbindung im KGe-Typ kristallisierenden, binären Siliciden  $K_4Si_4^{[177]}$  und  $Rb_4Si_4^{[177]}$  setzt sich die Kristallstruktur des ternären Festkörpers  $K_3(K_{0.62}Rb_{0.38})Si_4$  aus zwei asymmetrischen Alkalimetall- sowie zwei Siliciumpositionen zusammen. Dabei nehmen K/Rb(1) und Si(1) die spezielle Lage  $8e$  ein, während K(2) und Si(2) auf der allgemeinen Lage  $24i$  lokalisiert sind. Bereits die Zellkonstanten der beiden ebenfalls in der Raumgruppe  $P-43n$  gerechneten Verbindungen  $K_4Si_4^{[177]}$  ( $a = 12.620(1)$ ,  $V = 2009.91 \text{ \AA}^3$ , 293 K) und  $Rb_4Si_4^{[177]}$  ( $a = 13.042(1)$ ,  $V = 2218.36 \text{ \AA}^3$ , 293 K) lassen vermuten, dass eine oder beide Alkalimetallpositionen in  $K_3(K_{0.62}Rb_{0.38})Si_4$  ( $a = 12.8581(15)$ ,  $V = 2125.8(4) \text{ \AA}^3$ , 123 K) gemischtkationig besetzt sind. Somit ergibt sich auch das in der Summenformel wiedergegebene Atomzahlenverhältnis.



**Abbildung 71:** Koordinationssphäre der beiden aus Si(1) (a) und Si(2) (c) generierten  $Si_4^{4-}$ -Zintl-Ionen in  $K_3(K_{0.62}Rb_{0.38})Si_4$ . Jeweils ein Kation  $K^+$  oder  $K^+/Rb^+$  koordiniert  $\eta^3$ -artig an eine Dreiecksfläche der Tetrasilicide, wodurch ein tetraederförmiges Koordinationspolyeder um jedes  $Si_4^{4-}$ -Anion aufgespannt wird. Dies ist in den Abbildungen b) und d) illustriert.

a und c: Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

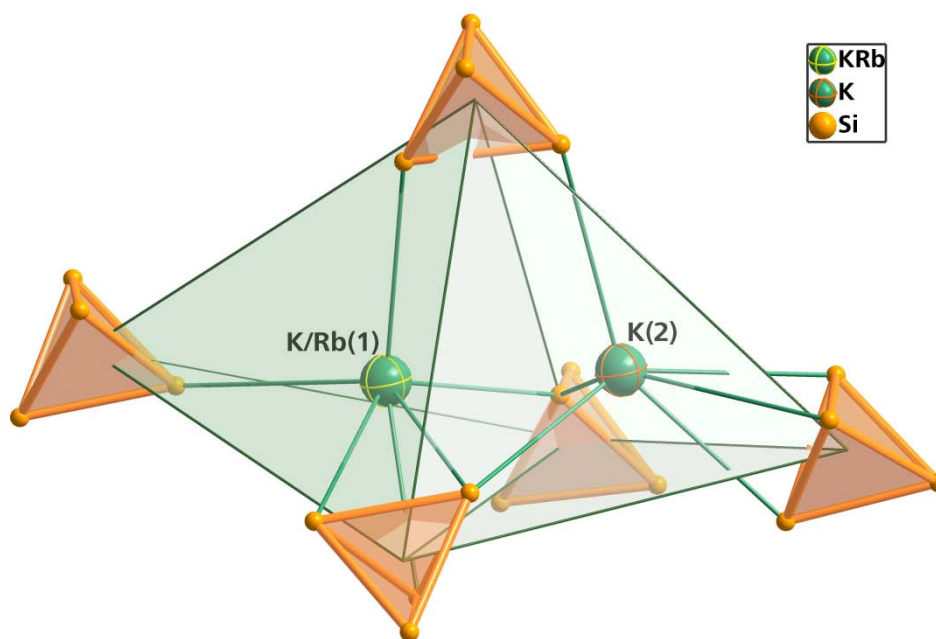
Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $x, 1-y, 1-z$ ; #2 =  $1-x, y, 1-z$ ; #3 =  $1-x, 1-y, z$ ; #4 =  $y, 1-z, 1-x$ ; #5 =  $z, 1-x, 1-y$ ; #6 =  $0.5+z, 1.5-y, 1.5-x$ ; #7 =  $1.5-z, 1.5-y, -0.5+x$ ; #8 =  $2-x, y, 1-z$ ; #9 =  $0.5+x, 0.5+z, -0.5+y$ ; #10 =  $1.5-x, 0.5+z, 1.5-y$ ; #11 =  $1.5-x, 1.5-z, -0.5+y$ .

Als Grundbausteine der Titelverbindung liegen  $\text{Si}_4^{4-}$ -Tetraeder vor, welche eine reichhaltige Koordination mit je sechzehn Alkalimetallatomen (vier pro Si-Atom) aufweisen (Abbildung 71a und c; zugehörige Abstände in Tabelle 55). Dabei stehen beide kristallographisch unabhängigen Tetrasilicide über alle vier Si-Dreierflächen in  $\eta^3$ -artigem Kontakt mit vier K/Rb(1)-Atomen – im Falle von  $\text{Si}(1)_4^{4-}$  – oder mit vier K(2)-Atomen im Falle des Si(2)-Tetraeders. Infolgedessen bilden sich die in Abbildung 71b und d illustrierten, tetraedrisch verzerrten  $\text{K}_3(\text{K/Rb})\text{Si}(1)_4$ - bzw.  $\text{K}_4\text{Si}(2)_4$ -Heterocuban-ähnlichen Gerüste aus.

Der Si(1)-Cluster weist mit allseits identischen Innenwinkeln Si–Si–Si von  $60.0^\circ$  und Si–Si-Abständen von jeweils  $2.430(12)$  Å ideale Deltaederform auf.  $\text{Si}(2)_4^{4-}$  weicht hingegen geringfügig von dieser  $T_d$ -Symmetrie ab, indem es unterschiedliche Abstände ( $2.423(7)$  und  $2.435(8)$  Å) und Winkel ( $60.3(2)$  und  $59.84(10)^\circ$ ) besitzt. Ein Vergleich mit den homoatomaren Si–Si-Abständen in  $\text{K}_4\text{Si}_4^{[177]}$  ( $2.415(2)$  und  $2.410(1)$  Å) und  $\text{Rb}_4\text{Si}_4^{[177]}$  ( $2.416(6)$  und  $2.431(1)$  Å) erbringt weitgehend korrelierende Größen. Allerdings ist der Si(1)-Tetraeder um die spezielle Lage 6c in  $\text{K}_3(\text{K}_{0.62}\text{Rb}_{0.38})\text{Si}_4$  nicht in der Weise abgeflacht, wie das in den analogen Clustern in den beiden angeführten, literaturbekannten Verbindungen der Fall ist.<sup>[177]</sup>

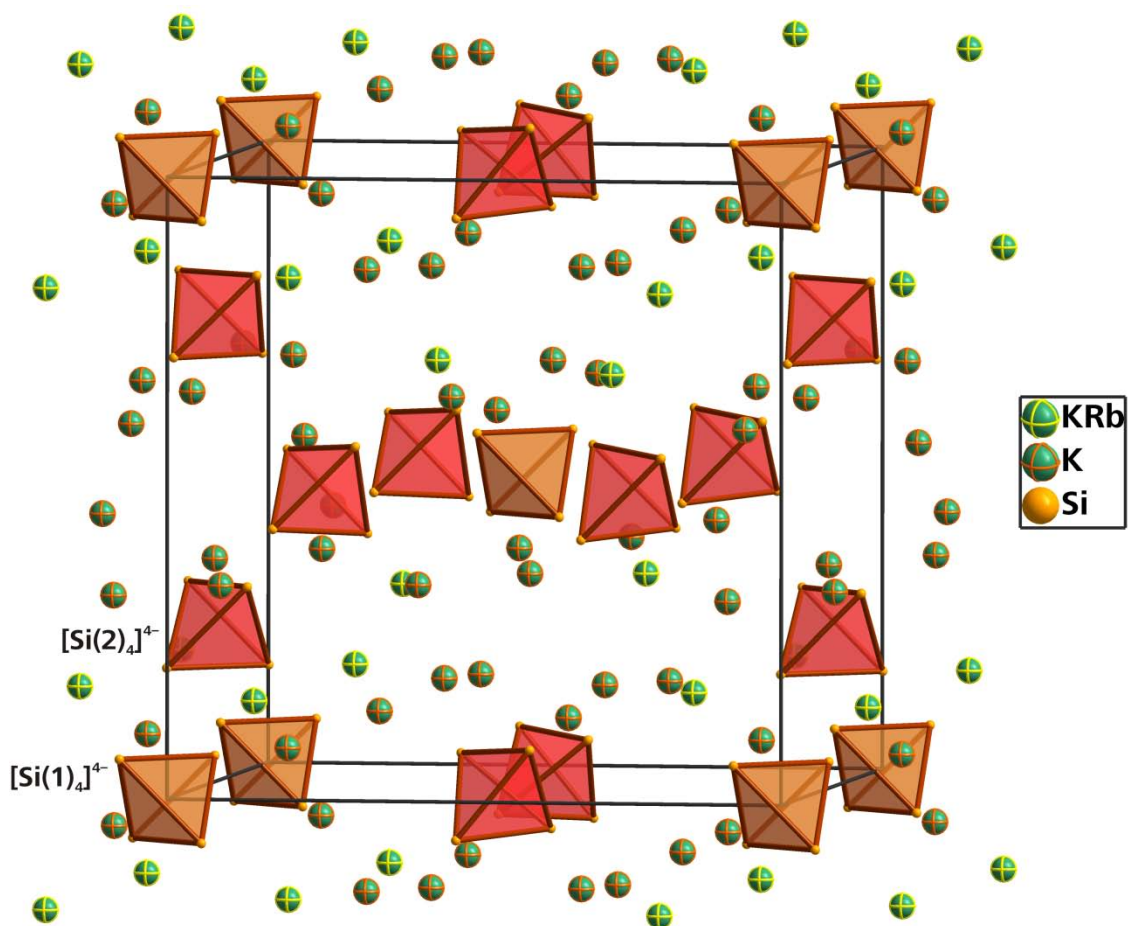
**Tabelle 55:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $\text{K}_3(\text{K}_{0.62}\text{Rb}_{0.38})\text{Si}_4$ . Symmetrieeoperationen siehe Bildunterschrift von Abbildung 71.

Abstände Anion Si(1)	Si(1)–Si(1)#1	2.430(12) Å	Si(1)–Si(1)#2	2.430(12) Å	Si(1)–Si(1)#3	2.430(12) Å
	Si(1)–K/Rb(1)	3.570(3) Å	Si(1)–K/Rb(1)#1	3.570(3) Å	Si(1)–K/Rb(1)#2	3.570(3) Å
	Si(1)–K(2)	3.586(6) Å	Si(1)–K(2)#2	3.586(6) Å	Si(1)–K(2)#4	3.586(6) Å
Abstände Anion Si(2)	Si(2)–Si(2)#6	2.423(7) Å	Si(2)–Si(2)#7	2.423(7) Å	Si(2)–Si(2)#8	2.435(8) Å
	Si(2)–K(2)#4	3.605(5) Å	Si(2)–K(2)#9	3.432(5) Å	Si(2)–K(2)#10	3.387(5) Å
	Si(2)–K(2)	3.680(5) Å	Si(2)–K(2)#11	3.565(5) Å	Si(2)–K/Rb(1)#11	3.694(5) Å
Winkel Anion	Si(1)#1–Si(1)–Si(1)#2	60.0°	Si(1)#1–Si(1)–Si(1)#3	60.0°		
	Si(1)#2–Si(1)–Si(1)#3	60.0°	Si(2)#6–Si(2)–Si(2)#7	60.3(2)°		
	Si(2)#6–Si(2)–Si(2)#8	59.84(10)°	Si(2)#7–Si(2)–Si(2)#8	59.84(10)°		



**Abbildung 72:** Ausbildung von  $[\text{K/Rb}(\text{Si}_4)_4]$ - bzw.  $[\text{K}(\text{Si}_4)_4]$ -Supertetraedern in  $\text{K}_3(\text{K}_{0.62}\text{Rb}_{0.38})\text{Si}_4$ . Diese Supertetraeder sind untereinander allseitig flächenverknüpft und sorgen somit für eine 3-dimensionale Packung im Festkörper.

Abbildung 72 veranschaulicht die koordinative Umgebung der beiden symmetrisch unabhängigen Kationen K/Rb(1) und K(2), welche aus jeweils vier Silicidclustern besteht und jedem Alkalimetall eine Koordinationszahl von sechs zuweist. Erwartungsgemäß verzeichnet die mischkationig besetzte Position K/Rb(1) im Mittel längere Si–A<sup>I</sup>-Abstände (3.632 Å) als die ausschließlich mit Kalium besetzte Lage (3.543 Å). Wie bereits erläutert, bildet jedes der Alkaliatome mit jeweils einem der Si<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Ionen  $\eta^3$ -artige Kontakte aus. Entsprechende Abstände belaufen sich dabei auf 3.570(3) Å (Si(1)–A<sup>I</sup>) bzw. auf 3.387(5)–3.605(5) Å (Si(2)–AM). Zusätzlich können pro Alkalimetall drei  $\eta^1$ -artige Interaktionen an drei weitere Si-Cluster beobachtet werden, womit jeweils vier der Tetrelide miteinander verknüpft werden. Diese Abstände verzeichnen mit 3.586(6) Å (Si(1)–A<sup>I</sup>) bzw. 3.565(5)–3.694(5) Å (Si(2)–A<sup>I</sup>) etwas höhere Werte, analog den binären Alkalimetallsiliciden<sup>[177]</sup>. Dadurch kommt eine Packung zustande, in der die Si<sub>4</sub>-Tetraeder in einer Weise angeordnet sind, sodass Supertetraeder (Si<sub>4</sub>)<sub>4</sub> entstehen, die in der Kristallstruktur allseitig flächenverknüpft sind (Abbildung 72). Si<sub>4</sub><sup>4-</sup>-Zintl-Ionen besetzen dabei die Ecken dieser Supertetraeders, während im Zentrum ein Alkalimetall K/Rb(1) bzw. K(2) anzutreffen ist. Jedoch sind jene Alkalimetallpositionen geringfügig in Richtung des  $\eta^3$ -artig koordinierenden Si-Clusters ausgelenkt, was sich in den Si–A<sup>I</sup>-Abständen widerspiegelt (Tabelle 55).



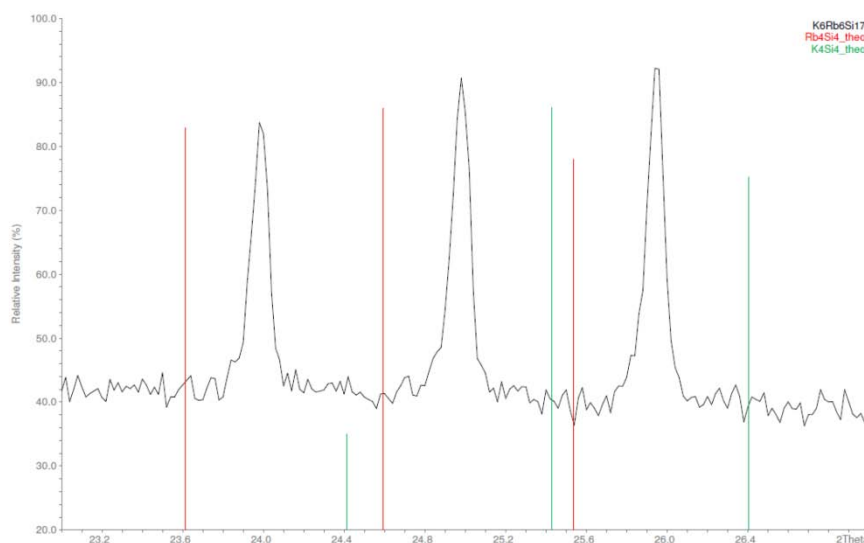
**Abbildung 73:** Kristallstruktur von  $K_3(K_{0.62}Rb_{0.38})Si_4$ .

Bräunlich schattierte Si<sub>4</sub>-Cluster: Si(1)<sub>4</sub><sup>4-</sup>; rötlich schattierte Si<sub>4</sub>-Cluster: Si(2)<sub>4</sub><sup>4-</sup>.

Der in Abbildung 73 gezeigte Ausschnitt aus der Kristallstruktur von  $K_3(K_{0.62}Rb_{0.38})Si_4$  verdeutlicht die Verteilung der im Festkörper vorhandenen Bausteine in der Elementarzelle und unterstreicht die Isostrukturalität zu den Verbindungen A<sup>I</sup><sub>4</sub>Si<sub>4</sub> (mit A<sup>I</sup> = K, Rb, Cs)<sup>[177]</sup>.



Schließlich bleibt zu diskutieren, inwieweit die sicherlich unvollständige Auflösung der ternären Phase der nominellen Zusammensetzung  $K_6Rb_6Si_{17}$  in Verbindung mit dem Verdunsten des Lösungsmittels  $NH_3$  (vgl. III. 4.3.1.1) die Bildung der Titelverbindung ermöglichte oder ob diese bereits bei der Hochtemperatursynthese des Eduktfestkörpers entstanden ist – und sei es in pulvriger Form. *Suchentrunk* und *Härtl* beobachteten bei Solvationsuntersuchungen der Phase „ $Li_2Na_2Si_4$ “ in flüssigem Ammoniak die Bildung kristallinen  $Na_7LiSi_8$  – ohne Entfernung des flüssigen Ammoniaks –, dessen Existenz in der grauen Eduktphase jedoch nicht nachgewiesen werden konnte.<sup>[91]</sup> *Joseph* konnte bei der Darstellung des Festkörpers  $K_6Cs_6Si_{17}$  dagegen rote Einkristalle von  $[Cs[(Cs,K)_6(K(Si_4)_2)]]$  charakterisieren, noch bevor eine Solvation in flüssigem Ammoniak vorgenommen wurde.<sup>[85]</sup> Dieser letztgenannte Befund würde eher die zweite These der Entstehung von  $K_3(K_{0.62}Rb_{0.38})Si_4$  ins Licht rücken lassen. In diesem Zusammenhang müssen die gründlichen spektroskopischen Untersuchungen von  $K_6Rb_6Si_{17}$  hervorgehoben werden:<sup>[85]</sup> Pulvermessungen ergaben dabei (neben zahlreichen,  $K_{12}Si_{17}$  und  $Rb_{12}Si_{17}$  zuzuordnenden Reflexen) scharfe Reflexe, deren  $2\theta$ -Werte ein Mittel der Reflexe von  $K_4Si_4$  und  $Rb_4Si_4$  bilden (Abbildung 74), was auf eine Alkalimetall-mischbesetzte Verbindung schließen ließe. Und tatsächlich liefern eine Indizierung und Verfeinerung der erhaltenen Daten eine kubische Zelle, deren Zellkonstanten ( $a = 12.8356(6)$ ,  $V = 2114.6(1) \text{ \AA}^3$ ) jenen von  $K_3(K_{0.62}Rb_{0.38})Si_4$  ( $a = 12.8581(15)$ ,  $V = 2125.8(4) \text{ \AA}^3$ ) verblüffend ähnlich sind. Additive MAS-NMR-Messungen bestätigen diesen Befund.<sup>[85]</sup> Überdies konnte *Haarmann* MAS-NMR- sowie Ramanspektroskopisch nachweisen, dass die Phasen  $K_4Si_4$  und  $Rb_4Si_4$  vollständig mischbar sind.<sup>[187]</sup>



**Abbildung 74:** Die Reflexmuster der scharfen Reflexe von „ $K_6Rb_6Si_{17}$ “ im Vergleich mit denen aus Einkristalldaten berechneten von  $K_4Si_4$  (grün) und  $Rb_4Si_4$  (rot) sind vermutlich der Titelverbindung  $K_3(K_{0.62}Rb_{0.38})Si_4$  zuzuordnen. Abbildung entnommen aus <sup>[85]</sup>.

Letztendlich steht zu vermuten, dass der neue ternäre Festkörper  $K_3(K_{0.62}Rb_{0.38})Si_4$  bei der Synthese aus den Elementen in pulvriger Form entsteht, aber eine Einkristallbildung erst durch Solvation in flüssigem Ammoniak mit anschließender Verdunstung des Lösungsmittels in einer Art Umkristallisation begünstigt wird. Damit konnte die aus Pulveruntersuchungen der ternären Phase der nominellen Zusammensetzung  $K_6Rb_6Si_{17}$  gezogene Annahme, „dass es sich [bei einem Teil davon] um eine komplette Mischbesetzung der Alkalimetallpositionen [einer binären Phase  $A_4Si_4$ ] durch Kalium und Rubidium handelt“<sup>[85]</sup> verifiziert werden.

## 4.2.2 $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$

### 4.2.2.1 Durchführung

0.30 g  $\text{Na}_4\text{Ge}_9$  (0.040 mmol) und 0.34 g  $\text{BaCl}_2$  (0.16 mmol) wurden von C. Suchentrunk in ein Reaktionsgefäß eingewogen. Beim Einkondensieren von Ammoniak ergab sich eine braune Lösung mit hellbraunem Bodensatz. Nach einigen Monaten konnte Suchentrunk keine kristallinen Reaktionsprodukte ausmachen. Sechs Jahre später wurde die Reaktionsmischung erneut untersucht. Bereits an der Glaswand konnten kleine, rote Kristallite beobachtet werden.

### 4.2.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Diese erwiesen sich als feine, schön gewachsene, rot-orange, transparente Kristalle und waren auch im Bodensatz auffindbar. Die Messung eines geeigneten Exemplars auf der IPDS I ergab trotz dreier „Read-Out-Head“-Fehler sowie fünfmaligen Ausfalls der Röntgenröhre zufriedenstellende Daten.

Im Anschluss an die numerische Absorptionskorrektur<sup>[39]</sup> wurde der unmittelbar zuvor integrierte<sup>[38]</sup> Datensatz unter Verwendung von SuperFlip<sup>[44]</sup> in der orthorhombischen Raumgruppe *Ccca* gelöst. Mit dem Ergebnis von einem Barium-, einem Chlor-, einem Germanium- sowie fünf Stickstoffatomen wurde eine anisotrope Verfeinerung durchgeführt. Ba(1), Cl(1) und N(3) besetzen spezielle Lagen und sind allesamt halbbesetzt.

Aus dieser Position von N(3) ergab sich eine Schwierigkeit hinsichtlich der Ermittlung der zugehörigen H-Atome. Offensichtlich zeigen die Wasserstoffatome dieses  $\text{NH}_3$ -Moleküls eine Orientierungsfehlordnung als Folge der Nähe zum sich auf der speziellen Lage befindlichen N(3)-Atom. Doch schließlich konnten diese Wasserstoffatome mit Hilfe der sukzessiven Einführung von „PART –1“-Befehlen (sowie der damit verbundenen Herabsetzung der Besetzungsfaktoren der Atome H(3A), H(3B) und H(3C) auf 0.5) als Maxima der Fourierlisten sinnvoll bestimmt werden. Den verbleibenden N-Atomen konnten allesamt jeweils drei H-Atome zugewiesen werden, welche ebenfalls direkt aus den Fourierkarten ermittelt wurden. Es folgte eine isotrope Verfeinerung aller achtzehn asymmetrischen Wasserstoffatome.

Ausgewählte Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  listet Tabelle 56 auf.

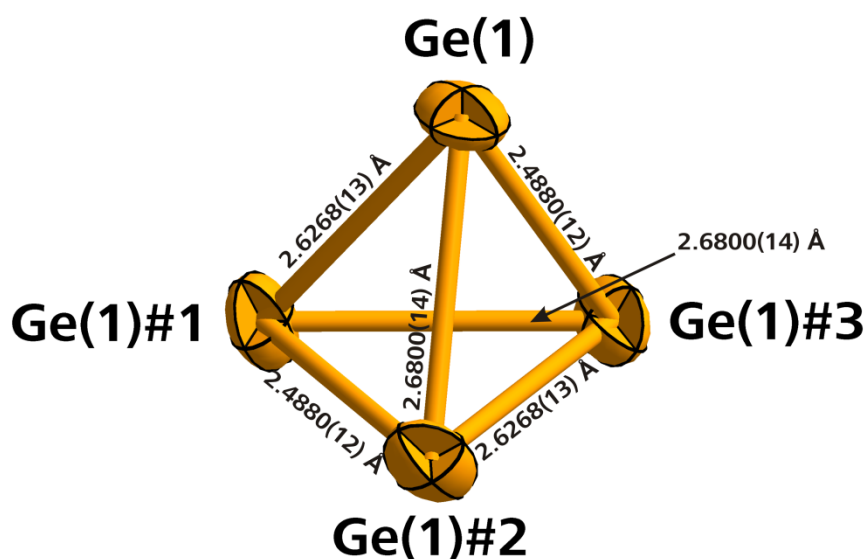
---

**Tabelle 56:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$ .

Summenformel	$\text{H}_{54}\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{N}_{18}\text{Ge}_4$
Formelmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	642.55
Kristallfarbe, Kristallform	rot-oranger Quader
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Ccca</i> (Nr. 68)
<i>Z</i>	4
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	5.861
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.814
<i>a</i> [Å]	24.302(5)
<i>b</i> [Å]	11.796(2)
<i>c</i> [Å]	12.037(2)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	3450.5(12)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70.0
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.8
<i>T</i> [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	1816
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.3936, 0.6370
gemessene Reflexe	11311
unabhängige Reflexe	1599
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	1261
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.0652
$\theta$ -Bereich [°] / Completeness	2.56 – 25.43 / 99.6
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.0420, 0.0659
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0285, 0.0629
Goof	0.968
Parameter / Restraints	121 / 0
Restelektronendichte [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	1.153 / –0.470

#### 4.2.2.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

Bereits eine kurze Gegenüberstellung der in der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  auftretenden positiven und negativen elektrischen Ladungen erbringt nicht unbedingt Erwartetes. Entgegen dem für Silicium<sup>[177]</sup>, Germanium<sup>[170]</sup> und insbesondere bei den höheren Homologen Zinn<sup>[140]</sup> und Blei<sup>[140]</sup> bekannten  $\text{Tt}_4^{4-}$ -Tetraeder, errechnet sich eine davon abweichende Ladung von  $2-$  für die Tetragermanidspezies der Titelverbindung. Für die schweren Elemente Sn und Pb tritt der  $\text{Tt}_4^{4-}$ -Cluster sowohl im Festkörper als auch in Lösung auf (bzw. ist er in Form von Solvatkristallen aus Lösung zu erhalten). Selbst für Silicium konnte in jüngster Zeit mit  $[\text{MesCu}]_2(\eta^3\text{-Si}_4)^{4-}$ <sup>[33]</sup> über ein namhaftes Beispiel eines aus ammoniakalischer Lösung erhaltenen, funktionalisierten  $\text{Si}_4^{4-}$ -Anions berichtet werden (siehe dazu auch Abschnitte III. 4.1 und III. 4.4.1).



**Abbildung 75:**  $\text{Ge}_4^{2-}$ -Anion in  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  mitsamt berechneter Ge–Ge-Abstände.

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Dazugehörige Winkel siehe Tabelle 58.

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $x, 1.5-y, 0.5-z$ ; #2 =  $1-x, y, 0.5-z$ ;

#3 =  $1-x, 1.5-y, z$ .

Die elektrische Ladung des  $\text{Ge}_4$ -Moleküls in  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  kann anhand des durch seine Positionierung auf der speziellen Lage  $8e$  der orthorhombischen Raumgruppe  $Ccca$  halbbesetzten Ba(1)-, des voll besetzten Ge(1)- (allgemeine Lage  $16i$ ) sowie des Cl(1)-Atoms mit einem Besetzungsfaktor von 0.5 (spezielle Lage  $8h$ ) ermittelt werden. Schreibt man dem Erdalkalimetall- sowie dem Halogenatom die jeweils zu erwartende Ladung von  $2+$  bzw.  $1-$  zu, verbleibt formal eine „halbe“ negative Ladung für das Ge(1)-Atom. In Übertragung auf das gesamte  $\text{Ge}_4$ -Molekül resultiert diese Rechnung in einer zweifach negativen Ladung und der folglich Annahme eines  $\text{Ge}_4^{2-}$ -Anions (Abbildung 75). Diese ungewöhnliche 18-Elektronen-Spezies ist im Gegensatz zu dem bisher lediglich aus Festkörpern bekannten  $\text{Ge}_4^{4-}$ -Ionen<sup>[170]</sup> nicht elektronenpräzise. Unter der Annahme, dass die eben erfolgte Bestimmung der Ladung der Germanidspezies korrekt ist, gilt es jedoch, eine mögliche Alternative zu bedenken, laut der es sich beim betrachteten Germanidion um ein – nun elektronenpräzises –  $\text{Ge}_4\text{H}_2^{2-}$  handeln könnte. Dessen Existenz kann allerdings als sehr unwahrscheinlich gelten. Versuche der Verfeinerung eines Wasserstoffatoms in geeigneter Lage am Ge-Atom schlugen fehl. Bezeichnend ist zudem der bereits vor über 30 Jahren erstmals – und seitdem einzige – erfolgte Bericht über die Darstellung des  $\text{Ge}_4^{2-}$ -sowie des homologen  $\text{Sn}_4^{2-}$ -Clusters.<sup>[178]</sup>

Ein Vergleich mit  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Ge}_4$  aus der erwähnten Veröffentlichung von *Corbett et al.*<sup>[178]</sup> ist jedoch nur schwer möglich, da der enthaltene  $\text{Ge}_4$ -Cluster Fehlordnung mit einer Haupt- und mehreren Nebenkomponten aufweist, so dass die exakte Gestalt des Anions kaum bestimmt werden konnte. Dennoch können die darin errechneten Ge–Ge-Bindungsabstände mit 2.77 und 2.79 Å als deutlich elongiert gelten. Demgegenüber ergeben sich für das  $\text{Ge}_4^{2-}$ -Anion in  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  Germanium–Germanium-Bindungsängen großer Bandbreite. So weisen die kovalenten Abstände im  $\text{Ge}_4^{2-}$ -Anion der Titelverbindung mit 2.4880(12)–2.6800(14) Å eine ähnliche Spannweite auf, wie jene im *closio*-Pentagermanid  $\text{Ge}_5^{2-}$ . Die entsprechenden Abstände erstrecken sich dabei von 2.466(1)–2.698(1) Å ( $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Ge}_5 \cdot \text{THF}$ <sup>[188]</sup>) oder von 2.495(9)–2.7039(9) Å sowie von 2.4956(9)–2.718(9) Å in den Ammoniakaten  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Ge}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ <sup>[189]</sup> /  $[\text{Rb}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Ge}_5 \cdot 4\text{NH}_3$ <sup>[189]</sup>. Im Germanidcluster der Titelverbindung treten symmetrieebedingt drei Abstandspaare mit identischen Ångströmwerten auf (vgl. Abbildung 75). Der geringste Abstand reicht mit 2.4880(12) Å dabei nahe an die Ge–Ge-Distanzen im neutralen, substituierten  $(^i\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Ge}_4$ -Tetraeder<sup>[143]</sup> heran, während die übrigen Werte (2.6268(13) und 2.6800(14) Å) diese Bindungsängen in den meisten aus Festkörpern bekannten  $\text{Ge}_4^{4-}$ -Ionen mehr oder weniger deutlich übertreffen. Hierzu seien die Ge–Ge-Abstände ausgewählter, ein Tetragermanidmolekül enthaltender Verbindungen in der folgenden Tabelle 57 aufgeführt.

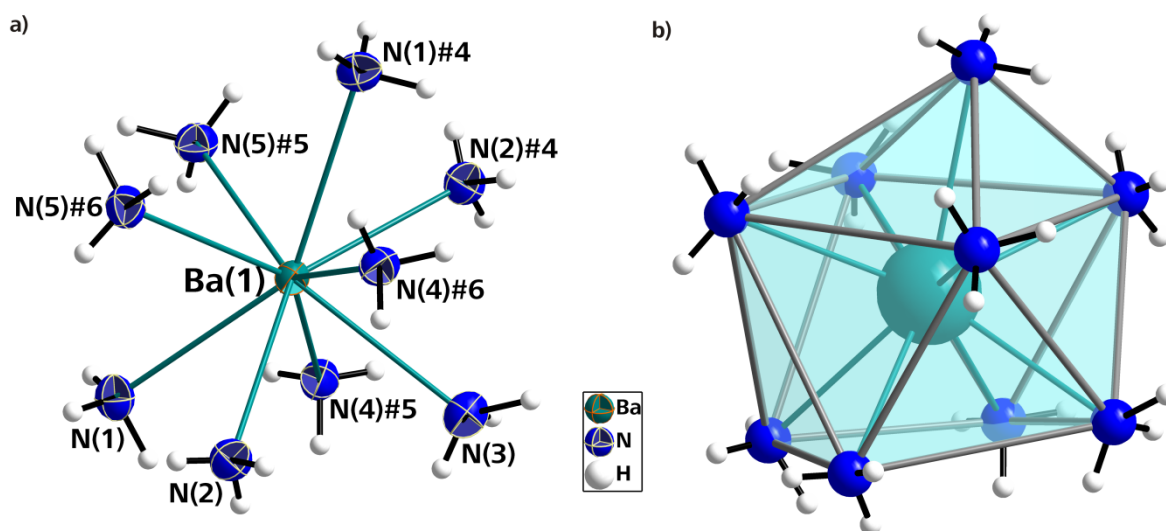
**Tabelle 57:** Ge–Ge-Abstände in Tetragermanid-Clustern ausgewählter Verbindungen sowie dem neutralen  $(^i\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Ge}_4$ <sup>[180]</sup>. Geordnet nach tendenziell ansteigenden Ge–Ge-Bindungsängen. Werte, durch einen Schrägstrich getrennt, implizieren das Vorhandensein von zwei oder mehr symmetrieeunabhängigen  $\text{Ge}_4$ -Clustern.

Verbindung	$\text{Ge}_4$ -Molekül	Ge–Ge-Abstände [Å]
$\text{Rb}_{14}\text{Ge}_4\text{Si}_6\text{O}_{17}$	$\text{Ge}_4^{4-}$	2.52 – 2.58
$\text{Na}_{12}\text{Ge}_{17}$ <sup>[184]</sup>	$\text{Ge}_4^{4-}$	2.52 – 2.62 / 2.50 – 2.57 / 2.51 – 2.59 / 2.52 – 2.60
$\text{K}_4\text{Ge}_4$ <sup>[170]</sup>	$\text{Ge}_4^{4-}$	2.56 (3x) / 2.56 (3x)
$\text{Rb}_4\text{Ge}_4$ <sup>[135]</sup>	$\text{Ge}_4^{4-}$	2.58 (3x) / 2.58 – 2.60
$\text{Cs}_4\text{Ge}_4$ <sup>[135]</sup>	$\text{Ge}_4^{4-}$	2.59 (3x) / 2.62 (3x)
$(^i\text{Bu}_3\text{Si})_4\text{Ge}_4$ <sup>[143]</sup>	$\text{Ge}_4\text{X}_4$	2.431(2) – 2.447(2)
$\text{Ba}_3\text{Ge}_4\text{C}_2$ <sup>[14]</sup>	$\text{Ge}_4^{4-}$	2.5182(2) (4x); 2.642(2) (2x)
<b><math>\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3</math></b>	$\text{Ge}_4^{2-}$	2.4880(12) (2x); 2.6268(13) (2x); 2.6800(14) (2x)
$[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Ge}_4$ <sup>[136]</sup>	$\text{Ge}_4^{2-}$	2.77 (3x); 2.79 (3x)

Die eben diskutierten Bindungsängen wirken sich unmittelbar auf die Molekülgestalt des Tetragermaniddianions aus. Damit zusammenhängend kann eine Verzerrung des Tetraeders von der Idealsymmetrie  $T_d$  hin zu  $D_2$  festgestellt werden (vgl. Bindungsängen und Winkel in Tabelle 58), wie sie beispielsweise auch in  $\text{Si}_4^{4-}$ -Clustern in  $\text{Na}_7\text{LiSi}_8$  auftritt.<sup>[91]</sup> Dieses Ergebnis korrespondiert hingegen nicht mit DFT-Rechnungen, welche unter anderem nackte  $\text{Ge}_4^{2-}$  thematisierten.<sup>[190]</sup> Demnach sollte der stabilste, strukturelle Grundzustand eines solchen Ions die Form eines Butterflies mit Ge–Ge-Bindungsängen von 2.47 Å und einer Ge–Ge-Diagonalendistanz von 3.07 Å besitzen und energetisch deutlich niedriger als ein planarer Rhombus ( $D_{2h}$ ) oder ein Tetraeder ( $T_d$ ) anzusiedeln sein. Insbesondere vom letztgenannten Wert für die Ge–Ge-Entfernung weichen die beobachteten Bindungsängen im Tetragermanid der Titelverbindung jedoch deutlich ab. In den erwähnten Untersuchungen<sup>[190]</sup> wurde für ein trigonal pyramidales  $\text{Ge}_4^{2-}$  ( $C_{3v}$ -Symmetrie) – welches der

Geometrie der hier zur Diskussion stehenden Germanidspezies noch am nächsten kommt – ein lokales Minimum berechnet, das 2.05 eV höher liegt als das globale Minimum der Butterfly-Form. Es scheint, als würde das im Gegensatz zum  $\text{Ge}_4^{4-}$  um zwei Elektronen ärmere  $\text{Ge}_4^{2-}$  aus energetischer Sicht zwar eine von der Idealsymmetrie abweichende Gestalt bevorzugen, jedoch nicht in jener starken Ausprägung, welche die DFT-Rechnungen<sup>[190]</sup> prognostiziert haben. In ähnlicher Weise beobachten auch *Corbett et al* für das homologe  $\text{Sn}_4^{2-}$  eine nur geringfügig von  $T_d$ -Symmetrie divergierende Molekülgeometrie, bei der sich nur eine Kante des Tetrastannids signifikant gegenüber den anderen fünf verkürzt. Folglich ergibt sich  $C_{2v}$ -Symmetrie für diesen Cluster.

So hilfreich solch vereinfachte Überlegungen, die sich vollständig auf den Cluster konzentrieren, auch sein mögen, sollte doch dessen koordinative Umgebung und deren Auswirkung auf die Molekülgestalt nicht unbeachtet bleiben. Möglicherweise können die weiter unten angestellten Betrachtungen der aus Ammoniakmolekülen bestehenden Koordinationssphäre des  $\text{Ge}_4^{2-}$ -Ions dahingehende Überlegungen anregen, jedoch lässt sich daraus kein begründeter, unmittelbarer Effekt auf die Molekülgestalt ausmachen. Darüber hinaus könnte diese auch zu einem gewissen Anteil durch die Lagesymmetrie des Ge(1)-Atoms beeinflusst sein.



**Abbildung 76:** a) Koordinative Umgebung des  $\text{Ba}(1)^{2+}$ -Kations in  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$ . Die symmetriee erzeugten H-Atome des  $\text{N}(3)\text{H}_3$ -Moleküls sind nicht dargestellt. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

b) Die  $\text{NH}_3$ -Moleküle, deren Wasserstoffatome allesamt dem Ba-Kation in abgewandter Weise ausgerichtet sind, spannen als Koordinationspolyeder ein leicht verzerrtes, einfach überkappedes quadratisches Antiprisma auf.

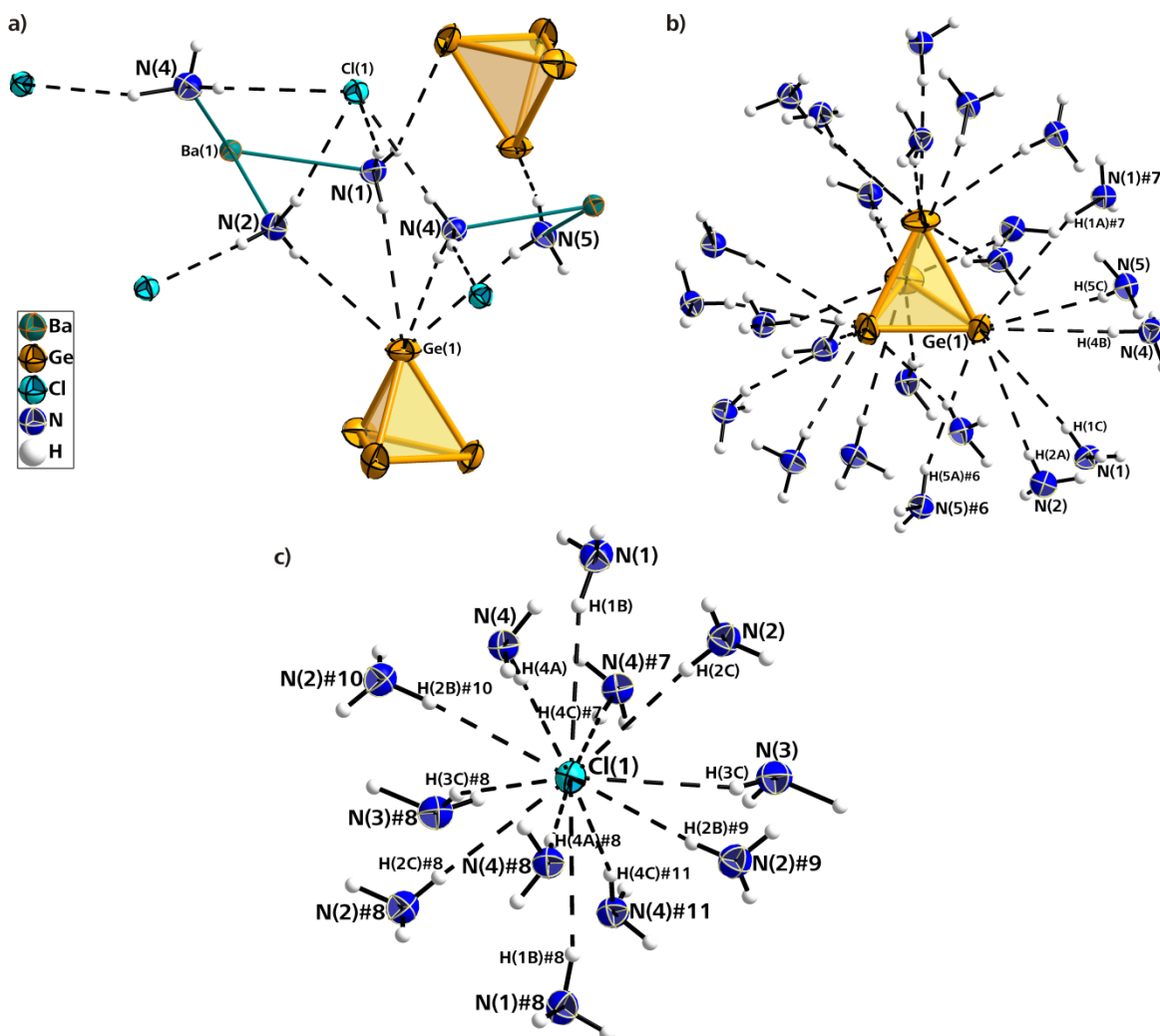
Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #4 = x, 1.5–y, 1.5–z; #5 = x, 1–y, 0.5+z; #6 = x, 0.5+y, 1–z.

**Tabelle 58:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$ .

Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome siehe Bildunterschriften von Abbildung 75 und Abbildung 76.

Abst. Anion	Ge(1)–Ge(1)#1	2.6268(13) Å	Ge(1)–Ge(1)#2	2.6800(14) Å	Ge(1)–Ge(1)#3	2.4880(12) Å
	Ge(1)#2–Ge(1)#3	2.6268(13) Å	Ge(1)#1–Ge(1)#3	2.6800(14) Å	Ge(1)#1–Ge(1)#2	2.4880(12) Å
Abstände Ba–N	Ba(1)–N(1)	3.029(5) Å	Ba(1)–N(1)#4	3.029(5) Å	Ba(1)–N(2)	2.971(5) Å
	Ba(1)–N(2)#4	2.971(5) Å	Ba(1)–N(3)	2.923(7) Å	Ba(1)–N(4)#5	2.985(5) Å
	Ba(1)–N(4)#6	2.985(5) Å	Ba(1)–N(5)#5	2.946(5) Å	Ba(1)–N(5)#6	2.946(5) Å
Winkel Anion	Ge(1)#1–Ge(1)–Ge(1)#2		55.91(3)°		Ge(1)#1–Ge(1)–Ge(1)#3	
	Ge(1)#2–Ge(1)–Ge(1)#3		60.97(3)°			

Gegenion zum zweifach negativ geladenen Tetragermanidion stellt in  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  das  $\text{Ba}^{2+}$ -Kation dar. Seine Koordinationssphäre, die in Abbildung 76a dargestellt ist, besteht aus neun  $\text{NH}_3$ -Molekülen, wovon wiederum sechs symmetrieäquivalent sind. Die Ba–N-Kontakte im Bereich zwischen 2.923(7) und 3.029(5) Å (Tabelle 58) erfolgen dabei über das freie Elektronenpaar des jeweiligen Ammoniakmoleküls, was in der typischen, in Bezug auf das Ba-Atom abgewandten Ausrichtung der Solvensteilchen resultiert. Das entstehende Koordinationspolyeder erinnert an ein verzerrtes einfach überkapptes quadratisches Antiprisma (Abbildung 76b).



**Abbildung 77:** Wechselwirkungen („Koordinationssphäre“) der fünf symmetrieunabhängigen Ammoniakmoleküle in  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$ .

a) illustriert die dadurch bewerkstelligte Verknüpfung der drei Ionen  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Ge}_4^{4-}$ .

b) Detaillierte Darstellung der N–H...Ge-Wasserstoffbrücken, welche das Tetragermanidion ausbilden.

c) N–H...Cl-Wasserstoffbrücken.

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #6 = x, 0.5+y, 1–z; #7 = x, 1–y, –0.5+z; #8 = 0.5–x, 1–y, z; #9 = 0.5–x, 1.5–y, 1–z; #10 = x, –0.5+y, 1–z; #11 = 0.5–x, y, 0.5+z.

Während der nukleophile Part der  $\text{NH}_3$ -Moleküle an  $\text{Ba}^{2+}$  koordiniert, bilden die stark positivierten, elektrophilen H-Atome Wasserstoffbrücken mit den anionischen Spezies der Titelverbindung aus. Die bei den beobachtbaren N–H...Ge-Wechselwirkungen gemessenen H...Ge-Distanzen liegen dabei unterhalb der Summe der Van-der-Waals-Radien ( $\text{Ge} = 2.11 \text{ Å}$  und Wasserstoff =  $1.20 \text{ Å}$ ; Summe =  $3.31 \text{ Å}$ ) und bilden Winkel nahe  $180^\circ$  aus (vgl. Tabelle 59). Jede Ecke des  $\text{Ge}_4$ -Tetraeders



bildet sechs solcher Kontakte aus, womit die Koordinationszahl des Clusters bei 24 liegt, wodurch wiederum die zweifach negative Ladung des Anions abgesättigt scheint (Abbildung 77b).

Als zweites anionisches Teilchen besitzt auch das  $\text{Cl}^-$ -Ion eine koordinative Umgebung, welche vollständig aus  $\text{NH}_3$ -Molekülen besteht. Abbildung 77c veranschaulicht diese  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken, in Tabelle 59 finden sich die entsprechenden Abstands- und Winkelwerte. Bei einer Koordinationszahl von vierzehn verzeichnen vier der  $\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Kontakte einen marginal oberhalb des Van-der-Waals-Abstandskriterium liegenden Wert, während die restlichen zehn deutlich darunter liegen und folglich als mittelstarke Wechselwirkungen eingestuft werden können (Summe der Van-der-Waals-Radien:  $\text{Cl} = 1.75 \text{ \AA}$  und Wasserstoff =  $1.20 \text{ \AA}$ ; Summe =  $2.95 \text{ \AA}$ ). An dieser Stelle sollte in Kürze die Besetzung der Lage des  $\text{Cl}(1)$ -Atoms mit dieser Atomsorte begründet werden, da dies eine direkte Implikation für die ungewöhnliche Ladung des Tetragermanidkäfigs birgt. Neben Chlor wurden auch andere im Ansatz enthaltene Atomsorten (N, O, Na, Ba) berechnet, doch ergaben sich daraus deutlich vergrößerte oder verkleinerte Auslenkungsparameter. Zudem spricht die Umgebung der allesamt als Wasserstoffdonator ausgerichteten Ammoniakmoleküle (vgl. Abbildung 77c) eindeutig für ein Anion auf dieser Position, was mit der Besetzung mit Cl durch äußerst zufriedenstellende (anisotrope) Auslenkungsparameter bestätigt wurde.

**Tabelle 59:**  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Ge}$ - und  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$ -Wasserstoffbrücken in  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$ .

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #6 = x, 0.5+y, 1-z; #7 = x, 1-y, -0.5+z; #8 = 0.5-x, 1-y, z; #9 = 0.5-x, 1.5-y, 1-z; #10 = x, -0.5+y, 1-z; #11 = 0.5-x, y, 0.5+z.

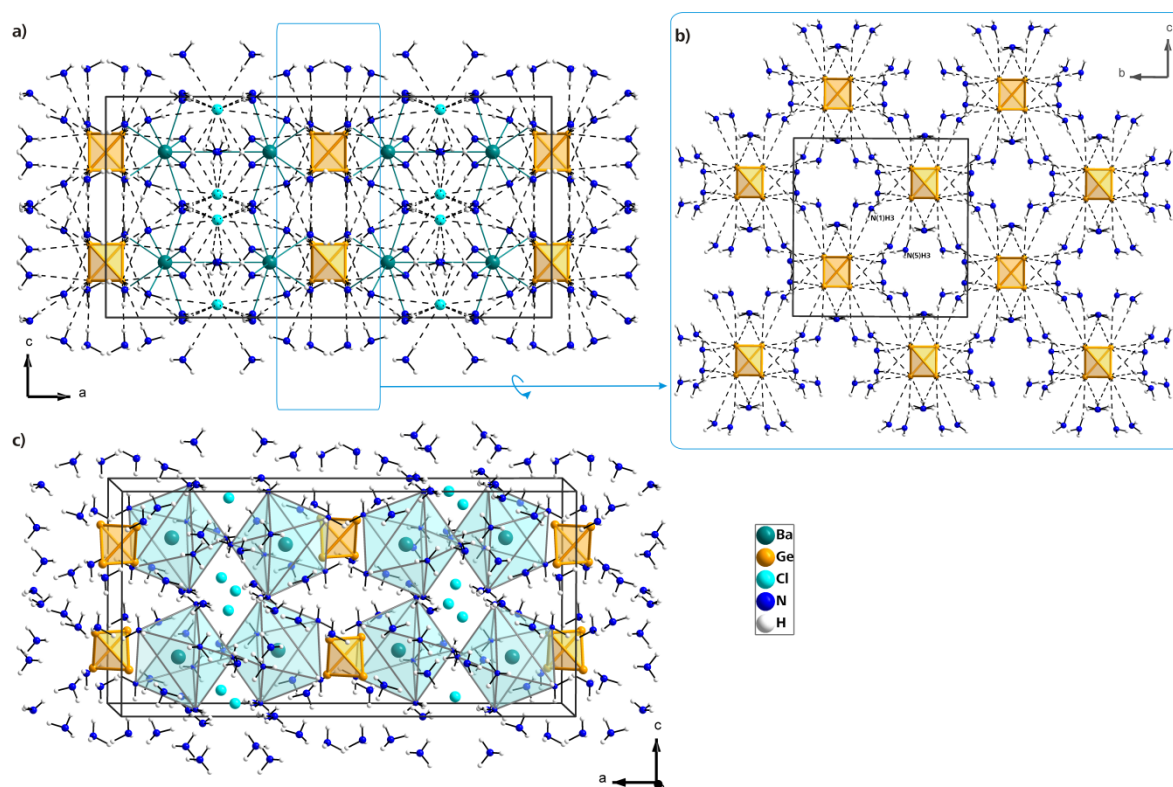
	D-H...A	d(H...A) [Å]	d(D...A) [Å]	(DHA) [°]
H-Brücken N-H-Ge	N(1)-H(1C)-Ge(1)	3.05(7)	3.860(5)	173(6)
	N(1)#7-H(1A)#7-Ge(1)	3.24(6)	4.104(7)	162(7)
	N(2)-H(2A)-Ge(1)	3.31(8)	4.033(6)	168(7)
	N(4)-H(4B)-Ge(1)	3.21(6)	4.026(5)	166(5)
	N(5)-H(5C)-Ge(1)	3.11(7)	3.819(5)	159(6)
	N(5)#6-H(5A)#6-Ge(1)	3.30(8)	4.111(6)	164(6)
H-Brücken N-H-Cl	N(1)-H(1B)-Cl(1)	2.98(7)	3.875(5)	164(5)
	N(1)#8-H(1B)#8-Cl(1)	2.98(7)	3.875(5)	164(5)
	N(2)-H(2C)-Cl(1)	2.79(8)	3.578(6)	167(6)
	N(2)#8-H(2C)#8-Cl(1)	2.79(8)	3.578(6)	167(6)
	N(2)#9-H(2B)#9-Cl(1)	2.69(8)	3.606(6)	176(5)
	N(2)#10-H(2B)#10-Cl(1)	2.69(8)	3.606(6)	176(5)
	N(3)-H(3C)-Cl(1)	2.991(13)	3.7465(12)	159(9)
	N(3)#8-H(3C)#8-Cl(1)	2.99(8)	3.7465(12)	159(9)
	N(4)-H(4A)-Cl(1)	2.72(7)	3.551(5)	176(5)
	N(4)#8-H(4A)#8-Cl(1)	2.72(7)	3.551(5)	176(5)
	N(4)#8-H(4C)#8-Cl(1)	2.70(9)	3.566(6)	165(6)
	N(4)#11-H(4C)#11-Cl(1)	2.70(9)	3.566(6)	165(6)

Die besondere Rolle der Ammoniakmoleküle dieser sehr solvatreichen Verbindung wird bei der eben erfolgten Untersuchung der Anzahl an von  $\text{NH}_3$  vermittelten Kontakten in der Titelverbindung deutlich. Beinahe jedes H-Atom der fünf asymmetrischen  $\text{NH}_3$ -Moleküle N(1) bis N(5) stabilisiert die Kristallstruktur, indem eine Wasserstoffbrücke  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Ge}$  oder  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{Cl}$  ausgebildet wird (Abbildung 77a). Hinzu kommen die bereits diskutierten koordinativen  $\text{N}-\text{Ba}$ -Interaktionen. (Abbildung 76a). Die  $\text{NH}_3$ -Moleküle sorgen demnach für eine Verbindung der drei geladenen Spezies  $\text{Ba}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$  und  $\text{Ge}_4^{4-}$ , die dadurch jegliche direkte Kontakte untereinander obsolet machen (Abbildung 77a). Die



Solvensmoleküle vermitteln in ihrer doppelten Funktion als Wasserstoffdonator einerseits und als Elektronenpaarakzeptor andererseits über ein dichtmaschiges Netz den Ladungsausgleich zwischen den drei Ionensorten der als „Doppelsalz“ anzusehenden Verbindung.

Aus der Untersuchung der auftretenden Wechselwirkungen kann auf die Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  übergegangen werden. Wie Abbildung 78a zeigt, bildet sich ein 3-dimensionales Verknüpfungsmuster aus, bei dem die Ammoniakmoleküle (inkl. deren Van-der-Waals-Umgebung) einen Großteil des zur Verfügung stehenden Kristallvolumens einnehmen (siehe auch Abbildung 78c). Die drei ionischen Teilchen bilden dabei untereinander entlang der kristallographischen  $[bc]$ -Ebene verlaufende Schichten aus. Eine solche sei am Beispiel der unendlichen  $\text{Ge}_4(\text{NH}_3)_{14}]_n^{2n-}$ -Schichten in Abbildung 78b illustriert. N(1) und N(5) vermitteln hierbei die Verknüpfung zwischen den einzelnen Germanidtetraedern. Selbiges gilt auch für die  $\text{Ba}^{2+}$ - und  $\text{Cl}^-$ -Ionen. Die resultierenden drei „Sorten“ von Schichten sind untereinander allesamt über die bereits beschriebenen Kontakte verbunden und stabilisieren damit die kristalline Struktur dieses Solvats.



**Abbildung 78:** Packungsprinzip der Kristallstruktur von  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$ , bei deren Aufbau die drei ionischen Spezies ohne direkte Kontakte auskommen und stabilisierende Wechselwirkungen vielmehr über Ammoniakmoleküle vermittelt werden.

**a)** Abbildung der Kristallstruktur im Blick entlang der kristallographischen  $b$ -Achse samt aller auftretenden Wechselwirkungen.

**b)** Ausschnitt aus a, der die Verbrückung der versetzt entlang der  $b$ -Achse aufgereihten  $\text{Ge}_4^{2-}$ -Cluster mittels  $\text{N-H} \cdots \text{Ge}$ -Wasserstoffbrücken zeigt. Dabei ist gegenüber der Abbildung in a jeweils in  $[001]$ - und  $[00\bar{1}]$ -Richtung eine  $[\text{Ge}_4(\text{NH}_3)_{14}]_n^{2n-}$ -„Reihe“ zusätzlich dargestellt.

**c)** Elementarzelle der Titelverbindung ohne eingezeichnete Wechselwirkungen. Die  $\text{Ge}_4^{4-}$ -Cluster sind wie in a und b in oranger Farbe schattiert. Die hellblau hinterlegten Koordinationspolyeder stellen in Anlehnung an Abbildung 76b die verzerrten, einfach überkappten, quadratischen Antiprismen  $[\text{Ba}(\text{NH}_3)_9]^{2+}$  dar.

Abschließend sei ein kurzes Resümee präsentiert, das sich der Verbindung  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  widmet.

$\text{Ge}_4^{4-}$ -Ionen sind aus *Zintl*-Phasen wohlbekannt.<sup>[170]</sup> Dennoch sind diese Cluster in Lösung immer noch unentdeckt. Nun gelang es mit der Darstellung und röntgenographischen Charakterisierung der Titelverbindung erstmals, ein nacktes Tetragermanid aus ammoniakalischer Lösung zu erhalten. Neben dem analogen  $\text{Ge}_4^{2-}$ -Cluster in  $[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Ge}_4$ <sup>[178]</sup>, der starke Fehlordnung aufweist und kristallographisch nicht eindeutig bestimmbar ist, ist es der zweite, nunmehr wohl eindeutige Hinweis auf die Existenz eines solchen *Zintl*-Ions. Die koordinative Umgebung des Tetragermanidions in der Titelverbindung, welche ausschließlich aus über Wasserstoffbrücken koordinierenden Ammoniakmolekülen besteht, ist bemerkenswert für solch hochgeladene ionische Spezies und vornehmlich mit Alkalimetall-Ammoniak-Komplexen wie  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$  bekannt.

Scheinbar bedingt die elektronische Situation – möglicherweise in Kombination mit der Koordinationssphäre – eine stärkere tetraedrische Verzerrung im  $\text{Ge}_4^{2-}$ -Käfigion. Diese niedrigere Symmetrie ist für ein gegenüber dem  $\text{Ge}_4^{4-}$ -Cluster elektronendefizitären System wie dem  $\text{Ge}_4^{2-}$ -Ion zu erwarten. Denn während das vierfach negativ geladene Tetragermanid mit 20 *s*- und *p*-Valenzelektronen die Anforderungen von 5*n* Valenzelektronen für ein elektronenpräzises  $\text{Tt}_4$ -System erfüllt (und damit nahezu ideale  $T_d$ -Symmetrie bevorzugt), erweist sich eine verzerrte Molekülgestalt als stabiler für das zum hypothetischen *closo*-Boran  $\text{B}_4\text{H}_4^{2-}$  isovalenzelektronische  $\text{Ge}_4^{2-}$ -Ion.<sup>[190]</sup>

Weshalb jedoch das zweifach negative geladene Tetragermanid gegenüber dem  $\text{Ge}_4^{4-}$  bevorzugt aus Lösung kristallisiert (angenommen, es sind beide in Lösung vorhanden), ist verwunderlich, zumal die Existenz der analogen Tetratetrelidtetraanionen in Lösung (zumindest in Solvaten) für Si, Sn und Pb mittlerweile nachgewiesen wurde (vgl. III. 4.1). Welchen Einfluss darüber hinaus die außerordentlich lange Kristallisationszeit von sechs Jahren oder der im Zusammenhang mit der Solvatchemie mit Tetrelid-*Zintl*-Ionen eher seltene Einsatz eines Erdalkalimetalls besitzt, lässt sich noch keineswegs eruieren.

---

### 4.2.3 Na[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>

Die hier präsentierte Verbindung entstand im Rahmen der Zulassungsarbeit von A. Dengg, welche von mir betreut wurde, und fand daher auch in entsprechender Weise in diese Eingang. Die dafür nötigen Arbeiten (Präparation und Einwiegen der Edukte, Analytik am Röntgendiffraktometer an einem geeigneten Einkristall) wurden im zeitlichen und thematischen Rahmen dieser Dissertation intensiv begleitet.

#### 4.2.3.1 Durchführung

Zunächst wurden im Handschuhkasten 0.010 g Lithium (1.2 mmol) sowie 0.20 g 18-Krone-6 (0.77 mmol) in ein ausgeheiztes *Schlenk*-Reaktionsgefäß vorgelegt. Im Argongegenstrom – außerhalb der hochinerten Atmosphäre der Glovebox – erfolgte alsdann die Zugabe von unmittelbar zuvor präpariertem (PhC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> (Darstellung siehe Abschnitt III. 3.2.3), wovon 0.1 g (0.3 mmol) zugegeben wurden. Nach wenigen Tagen Lagerung bei –40 °C war eine Blaufärbung der zuvor farblosen Suspension zu beobachten.

#### 4.2.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Nach weiteren vier Monaten Lagerung konnten unter dem binokularen Auflichtmikroskop schwarze Kristalle isoliert werden. Diese besaßen einen plättchenförmigen Habitus mit klar erkennbaren Flächen und Kanten. Die Thermolabilität (und möglicherweise auch der Ammoniakgehalt) dieser Plättchen spiegelten sich in Form kleiner Blasen wider, welche bei leichter Erwärmung des Perfluoretheröls beobachtet werden konnten. Ein geeignetes Exemplar dieser Kristalle wurde für die röntgenographische Charakterisierung auf dem STOE IPDS I präpariert.

Die orthorhombische Metrik der Elementarzelle ließ sich bereits bei ersten Indizierungen der aufgenommenen Reflexe feststellen. In der Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>2<sub>1</sub>2<sub>1</sub> dieses Kristallsystems erfolgte schließlich auch die Lösung der Struktur, wozu der Lösungsalgorithmus der OLEX2-Software<sup>[47]</sup> Anwendung fand. Die Absorptionskorrektur wurde numerisch mittels X-RED/X-SHAPE<sup>[39]</sup> durchgeführt.

Von den zunächst in die Lösung mit einbezogenen Atomsorten Sn, Li, N, C wurden die ersten drei den entsprechenden Elektronendichtepeaks zugeordnet. In der darauffolgenden Verfeinerung konnten vier asymmetrische Zinnatome eines Sn<sub>4</sub>-Tetraeders in anisotroper Weise berechnet werden. Zudem ergaben sich drei symmetrieunabhängige [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]-Einheiten, die ebenfalls anisotrop verfeinert wurden. Ein einzelnes Lithiumatom, wie sämtliche andere Atome auf allgemeiner Lage *4a* positioniert, besaß jedoch ungewöhnlich kleine Auslenkungsparameter. Versuche, diese mit Cl zu belegen (woraus sich ein Sn<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Anion ergeben hätte) scheiterten. Die Distanzen zu den nächstgelegenen Zinnatomen sprachen laut Literaturlage eindeutig für Sn–Na-Abstände. Eine Verfeinerung mit Na anstatt des besagten Li-Atoms erbrachte letzten Endes auch sinnvolle Auslenkungsparameter und deutlich bessere Gütefaktoren, womit weitestgehend unzweifelhaft angenommen werden kann, dass es sich hierbei um diese Atomsorte handelt. Auf welche Weise jedoch das Natrium in den Ansatz gelangt ist, konnte nicht mehr nachvollzogen werden. Eine mögliche Erklärung ist das versehentliche Einbringen von Natrium während der Synthese des zinnorganischen Eduktes (PhC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub>.

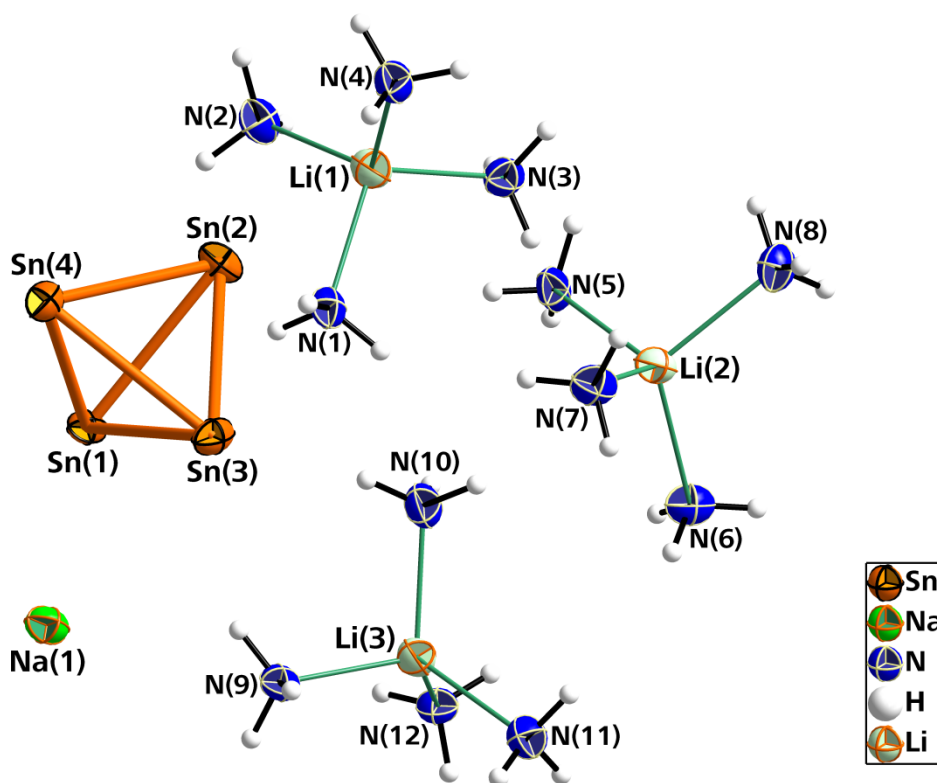
Die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle wurden unter der Annahme, dass das freie Elektronenpaar in Richtung des zentralen Lithiumkations zeigt, in geometrisch sinnvollen Positionen konstruiert (HFIX).

**Tabelle 60:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Sn}_4$ .

Summenformel	$\text{H}_{36}\text{Li}_1\text{Na}_1\text{N}_{12}\text{Sn}_4$
Formelmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	722.98
Kristallfarbe, Kristallform	schwarzer, flacher Quader
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	$P2_12_12_1$ (Nr. 19)
$Z$	4
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	4.049
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.958
$a$ [ $\text{\AA}$ ]	9.9192(11)
$b$ [ $\text{\AA}$ ]	12.2809(12)
$c$ [ $\text{\AA}$ ]	20.130(2)
$V$ [ $\text{\AA}^3$ ]	2452.2(5)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge [ $\text{\AA}$ ]	0.71073
Detektorabstand [mm]	70.0
$\varphi$ -Inkrement [ $^\circ$ ]	0.8
$T$ [K]	123(2)
$F(000)$	1360
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.3340, 0.4118
gemessene Reflexe	27101
unabhängige Reflexe	4506
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3829
$R_{\text{int}}$	0.0694
$\theta$ -Bereich [ $^\circ$ ] / Completeness	2.02 – 25.45 / 99.5
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0478, 0.0798
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0370, 0.0771
GooF	1.013
Parameter / Restraints	193 / 0
Restelektronendichte [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	2.002 / –0.663

### 4.2.3.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

Mit der Titelverbindung konnte der mittlerweile großen Zahl an  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Solvaten ein weiteres zugefügt werden. Einen Überblick über Verbindungen, die das Tetrastannidanion enthalten, verleiht Tabelle 62 auf der nächsten Seite. In  $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Sn}_4$  kristallisiert die Stannidspezies mit zwei unterschiedlichen Gegenionen aus, womit die asymmetrische Einheit als ein Tetrastannidanion aufgefasst werden kann, dessen Ladung durch ein  $\text{Na}^+$ -Kation sowie durch drei Lithiumtetramminkomplexe kompensiert wird (Abbildung 79). Jede Elementarzelle enthält jeweils vier dieser Baueinheiten.



**Abbildung 79:** Asymmetrische Einheit in  $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Sn}_4$ , bestehend aus einem tetraederförmigen  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Cluster, einem  $\text{Na}^+$ -Kation sowie drei kristallographisch unabhängigen Lithiumtetramminkomplexen  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$ .

Dazugehörige Abstände und Winkel siehe Tabelle 61.

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 61:** Ausgewählte Abstände und Winkel in  $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Sn}_4$ .

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $-x, 0.5+y, 0.5-z$ .

Abst. Anion	<b>Sn(1)–Sn(2)</b>	2.9369(10) Å	<b>Sn(1)–Sn(3)</b>	2.9430(10) Å	<b>Sn(1)–Sn(4)</b>	2.9958(9) Å
	<b>Sn(2)–Sn(3)</b>	2.9172(11) Å	<b>Sn(2)–Sn(4)</b>	2.9856(9) Å	<b>Sn(3)–Sn(4)</b>	2.9078(10) Å
	<b>Sn(1)–Na(1)</b>	3.262(4) Å	<b>Sn(3)–Na(1)</b>	3.436(4) Å		
	<b>Sn(1)–Na(1)#1</b>	3.313(4) Å	<b>Sn(2)–Na(1)#1</b>	3.486(4) Å	<b>Sn(4)–Na(1)#1</b>	3.303(4) Å
Winkel Anion	<b>Sn(2)–Sn(1)–Sn(3)</b>	59.49(2)°	<b>Sn(2)–Sn(1)–Sn(4)</b>	60.42(2)°		
	<b>Sn(3)–Sn(1)–Sn(4)</b>	58.63(2)°	<b>Sn(1)–Sn(2)–Sn(3)</b>	60.36(2)°		
	<b>Sn(1)–Sn(2)–Sn(4)</b>	60.77(2)°	<b>Sn(3)–Sn(2)–Sn(4)</b>	59.01(2)°		
	<b>Sn(1)–Sn(3)–Sn(2)</b>	60.15(2)°	<b>Sn(1)–Sn(3)–Sn(4)</b>	61.60(2)°		
	<b>Sn(2)–Sn(3)–Sn(4)</b>	61.67(2)°	<b>Sn(1)–Sn(4)–Sn(2)</b>	58.81(2)°		
	<b>Sn(1)–Sn(4)–Sn(3)</b>	59.78(2)°	<b>Sn(2)–Sn(4)–Sn(3)</b>	59.32(2)°		

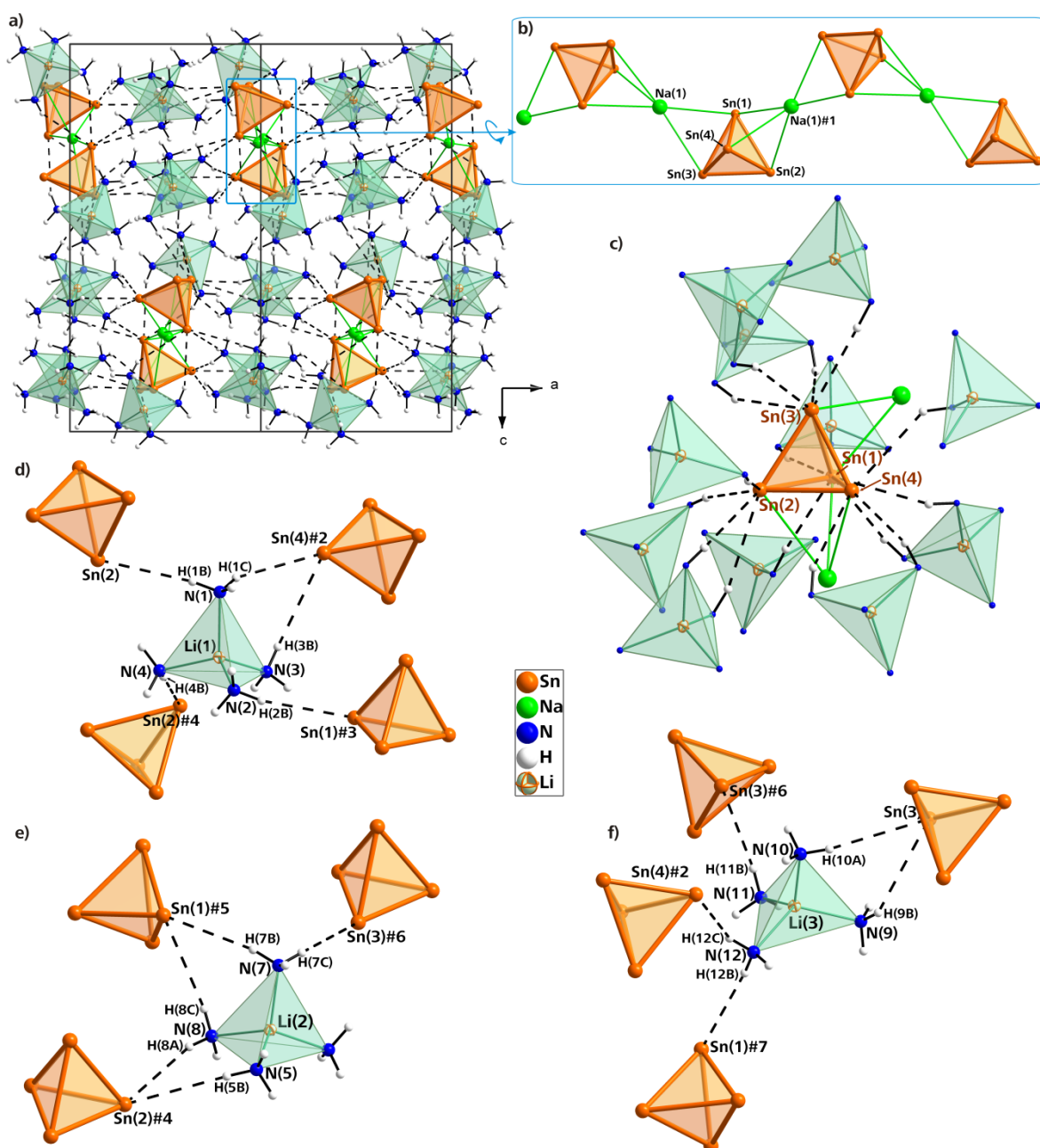
Das Stannidtetraeder, das isoster zum weißen Phosphor  $P_4$  ist, weist in  $Na[Li(NH_3)_4]Sn_4$  Sn–Sn-Bindungslängen von 2.9078(10) – 2.9958(9) Å auf (Abbildung 79 und Tabelle 61) und zeigt diesbezüglich die bisher größte bei  $Sn_4^{4-}$ -Solvaten beobachtete Divergenz an Intracusterabständen – abgesehen von jenen in  $[Li(NH_3)_4]_9Li_3[Sn_4]_3 \cdot 11NH_3$ <sup>[148]</sup> (Tabelle 62); hier sind eine schwer aufzulösende Fehlordnung eines  $Sn_4$ -Käfigs sowie schlechte Gütefaktoren der Kristallstruktur zu beklagen. Diese Beobachtung steht in direktem Zusammenhang mit einer leicht gestauchten, tetraedrischen Molekülgestalt des Tetrastannids der Titelverbindung. Selbst in den Bindungswinkeln des Zinntetraeders, welche im Bereich von 58.63(2) bis 61.67(2)° liegen, offenbart sich diese Verzerrung. Im Gegensatz dazu beträgt die Abweichung in Vergleichsverbindungen wie  $[Li(NH_3)_4]_4Sn_4 \cdot 4NH_3$ <sup>[85]</sup>,  $Na_4Sn_4 \cdot 13NH_3$ <sup>[175]</sup> oder  $Cs_4Sn_4 \cdot 2NH_3$ <sup>[140]</sup> maximal 1° vom Idealwinkel von 60°.

**Tabelle 62:** Sn–Sn-Abstände in Festkörperverbindungen und Ammoniakaten, die das  $Sn_4^{4-}$ -Anion enthalten. Zudem ist die bisher einzige das  $Sn_4^{2-}$ -Ion enthaltende Verbindung aufgelistet. Die Werte von mehreren, kristallographisch unabhängigen Zinnkäfigen einer Verbindung sind jeweils in einer eigenen Zeile angegeben.

Verbindung	$Sn_4$ -Molekül	Sn–Sn-Abstände [Å]
$Na_4Sn_4$ <sup>[171]</sup>	$Sn_4^{4-}$	Ø 2.978
$\alpha$ - $CsSn$ <sup>[141]</sup>	$Sn_4^{4-}$	Ø 2.941
$\beta$ - $CsSn$ <sup>[170,141]</sup>	$Sn_4^{4-}$	Ø 2.923
$[Li(NH_3)_4]_9Li_3[Sn_4]_3 \cdot 11NH_3$ <sup>[175]</sup>	$Sn_4^{4-}$	2.855(3) – 2.974(3) 2.668(7) – 3.032(5)*
$[Li(NH_3)_4]_4Sn_4 \cdot 4NH_3$ <sup>[85]</sup>	$Sn_4^{4-}$	2.9275(9) – 2.9411(9)
<b><math>Na[Li(NH_3)_4]_3Sn_4</math></b>	$Sn_4^{4-}$	2.9078(10) – 2.9958(9)
$Na_4Sn_4 \cdot 11.5NH_3$ <sup>[85]</sup>	$Sn_4^{4-}$	2.922(1) – 2.971(1) 2.906(1) – 2.970(1)
$Na_4Sn_4 \cdot 13NH_3$ <sup>[175]</sup>	$Sn_4^{4-}$	2.9423(5) – 2.9434(5)
$K_4Sn_4 \cdot 8NH_3$ <sup>[175]</sup>	$Sn_4^{4-}$	2.918(1) – 2.962(1)
$Rb_4Sn_4 \cdot 2NH_3$ <sup>[140]</sup>	$Sn_4^{4-}$	2.8970(6) – 2.9340(5)
$Cs_4Sn_4 \cdot 2NH_3$ <sup>[140]</sup>	$Sn_4^{4-}$	2.9308(8) – 2.9633(8)
$[K@[2.2.2]crypt]_2Sn_4 \cdot en$ <sup>[178]</sup>	$Sn_4^{2-}$	2.934(3) – 2.972(7)

\* stark fehlgeordneter  $Sn_4^{4-}$ -Käfig

Eine Erklärung hierfür ist in der koordinativen Umgebung der Zinntetraeder zu suchen, welche zunächst analysiert werden muss. Wie Abbildung 80b zeigt, treten sämtliche Atome des Stannidclusters mit dem Natriumkation in direkte, koordinative Wechselwirkung. Das darin dargestellte, symmetrisch unabhängige Na(1)-Atom ist von Sn(1) 3.262(4) Å und von Sn(3) 3.436(4) Å entfernt. Der Abstand Na(1)–Sn(4) verzeichnet mit 4.399(4) Å einen zu großen Wert, um noch als stabilisierender Kation-Anion-Kontakt angesehen zu werden. Daher wird von der von den Zinnatomen Sn(1), Sn(3) und Sn(4) aufgespannten Fläche lediglich die Kante Sn(1)–Sn(3) von Na(1) in  $\eta^2$ -artiger Weise koordiniert. Die Dreiecksfläche Sn(1)–Sn(2)–Sn(3) weist dagegen eine  $\eta^3$ -artige Überkappung durch ein Na-Atom auf, welches nahezu mittig über der Fläche lokalisiert ist. Entsprechende Na–Sn-Distanzen von 3.303(4) bis 3.486(4) Å belegen diesen Sachverhalt. Durch unendliche Fortsetzung dieser Verknüpfungen ergeben sich 1-dimensionale, leicht gewellte  $NaSn_4\}^{3-}$ -Ketten, die entlang der *b*-Achse verlaufen (vgl. Abbildung 80a).



**Abbildung 80:** Aufbau der Kristallstruktur von  $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Sn}_4$ .

**a)** zeigt das der Kristallstruktur zugrundeliegende Packungsprinzip anhand zweier benachbarter Einheitszellen mit Blickrichtung entlang der  $b$ -Achse. Es wird deutlich, wie die 1-dimensionalen

$\text{NaSn}_4^{3-}$ -Stränge über Lithiumtetrammin-vermittelte Wasserstoffbrücken zu einem 3-dimensionalen Netzwerk verbunden sind. Die Sn–Na-Kontakte sowie sämtliche Ion-Dipol-Wechselwirkungen zwischen Sn-Atomen und Ammoniakmolekülen sind in dieser Abbildung eingezeichnet.

**b)** Vergrößerter und gedrehter Ausschnitt aus **a**, der einen Teil der 1-dimensionalen, unendlichen  $\text{NaSn}_4^{3-}$ -Kette illustriert, die entlang der kristallographischen  $[010]$ -Richtung verläuft.

**c)** stellt die koordinativen sowie die Ion-Dipol-Wechselwirkungen des  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Käfigs dar. Zur besseren Übersichtlichkeit sind hierbei lediglich solche H-Atome gezeigt, die direkt an letzteren Wechselwirkungen beteiligt sind.

**d)–f)** Ion-Dipol-Wechselwirkungen (N–H...Sn-Wasserstoffbrücken) der drei symmetrisch unabhängigen Lithiumtetramminkomplexe  $[\text{Li}(\text{X})(\text{NH}_3)_4]^+$  ( $\text{X} = 1, 2, 3$ ).

Zugehörige Abstands- und Winkelwerte sowie Symmetrieeoperationen zur Generierung äquivalenter Atome siehe Tabelle 63.



**Tabelle 63:** Ion-Dipol-Wechselwirkungen bzw. schwache N–H···Sn-Wasserstoffbrücken in Na[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub>.

Symmetrioperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = –x, 0.5+y, 0.5–z; #2 = 1+x, y, z;  
 #3 = 1–x, 0.5+y, 0.5–z; #4 = 0.5+x, 1.5–y, 1–z; #5 = 0.5–x, 1–y, 0.5+z; #6 = 0.5+x, 0.5–y, 1–z;  
 #7 = 1–x, –0.5+y, 0.5–z;

	D–H···A	d(H···A) [Å]	d(D···A) [Å]	(DHA) [°]
H-Brücken N···Sn	N(1)–H(1B)–Sn(2)	3.01(8)	3.910(4)	170(6)
	N(1)–H(1C)–Sn(4)#2	3.16(8)	4.001(3)	154(7)
	N(2)–H(2B)–Sn(1)#3	2.95(7)	3.848(6)	169(4)
	N(3)–H(3B)–Sn(4)#2	3.23(8)	4.087(7)	157(8)
	N(4)–H(4B)–Sn(2)#4	2.98(9)	3.890(5)	173(7)
	N(5)–H(5B)–Sn(2)#4	3.19(8)	4.089(5)	171(5)
	N(7)–H(7B)–Sn(1)#5	3.17(9)	4.044(4)	161(5)
	N(7)–H(7C)–Sn(3)#6	3.03(9)	3.892(4)	160(5)
	N(8)–H(8A)–Sn(2)#4	3.21(7)	4.101(4)	166(6)
	N(8)–H(8C)–Sn(1)#5	3.01(9)	3.89(6)	146(8)
	N(9)–H(9B)–Sn(3)	3.25(9)	3.871(5)	127(3)
	N(10)–H(10A)–Sn(3)	3.29(9)	4.115(5)	152(3)
	N(11)–H(11B)–Sn(3)#6	3.02(8)	3.879(5)	158(4)
	N(12)–H(12B)–Sn(1)#7	3.05(8)	3.940(6)	167(5)
	N(12)–H(12C)–Sn(4)#2	3.27(6)	4.008(6)	140(5)

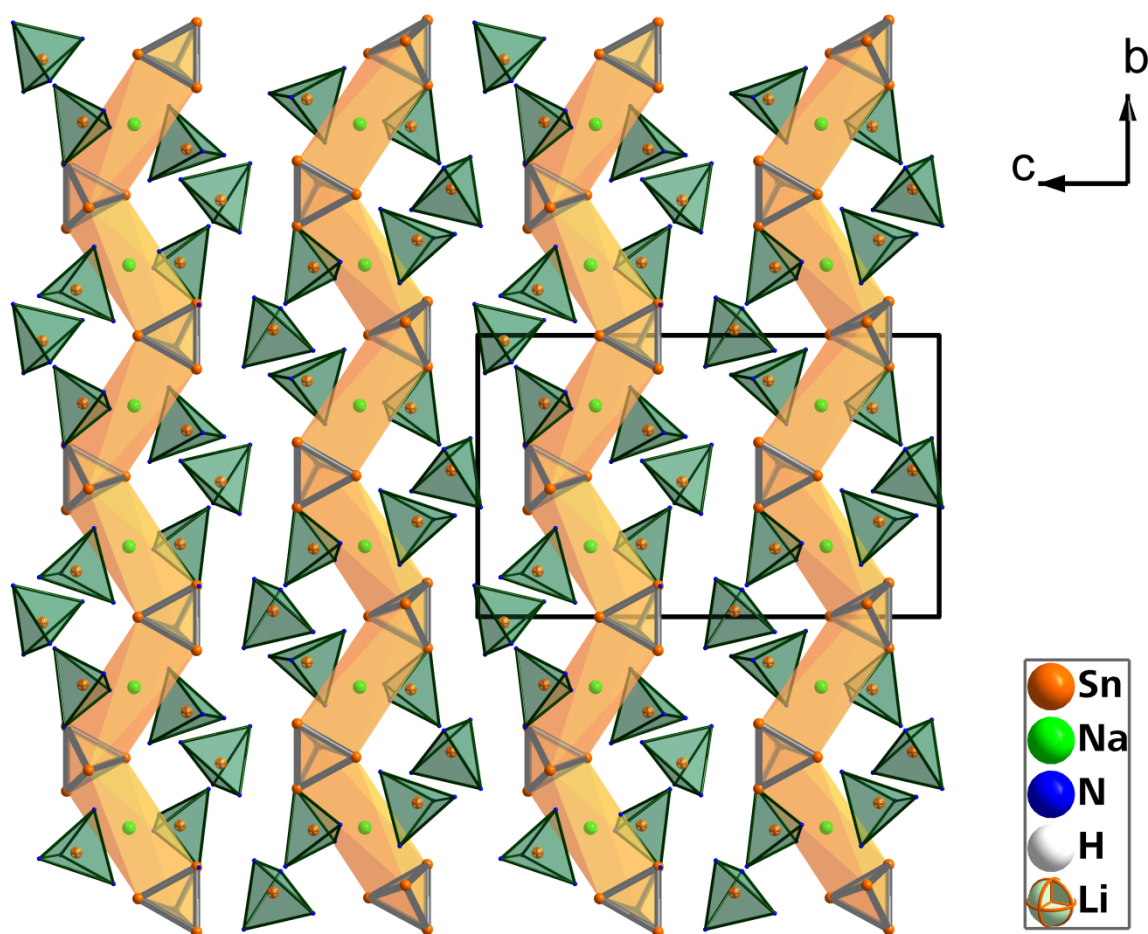
Die Na–Sn-Abstände der Titelverbindung (3.262–3.486(4) Å) korrelieren gut mit jenen im Festkörper Na<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub><sup>[171]</sup> (3.350(2)–3.539(2) Å) oder mit jenen in den Solvaten Na<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> · 13NH<sub>3</sub><sup>[148]</sup> (3.314(2)–3.4247(3) Å) und Na<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> · 11.5NH<sub>3</sub><sup>[85]</sup> (3.226(7)–3.605(7) Å). In der letzteren Verbindung treten zu Na[Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>3</sub>Sn<sub>4</sub> analoge Na–Sn<sub>4</sub>-Ketten auf. Die SnNa -Abstände innerhalb der Kette belaufen sich dabei auf 3.262(5)–3.486(4) Å. Vergleichbare Ketten finden sich auch in [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>9</sub>Li<sub>3</sub>[Sn<sub>4</sub>]<sub>3</sub> · 11NH<sub>3</sub><sup>[175]</sup>, bei denen die Verknüpfung der Zinntetraeder jedoch über eine restringierte Li–N–Li-Verbindung bewerkstelligt wird, was auf Grund der erwähnten Fehlordnung eine unbestimmte Interpretation impliziert.

Ein gänzlich anderes Bild ergibt sich hingegen für das etwas ammoniakreichere [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> · 4NH<sub>3</sub><sup>[85]</sup>, in dem die Stannidcluster in [Li(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>]<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub>-Supertetraedern eingeschlossen sind und somit keine Ketten bilden. Dieses Solvat lässt schließlich auch noch Ähnlichkeit zum NaPb-Strukturtyp der binären Alkalimetallverbindungen der schwereren Tetrelide erkennen, wie sie jedoch in der Titelverbindung nicht mehr vorhanden ist. All diese Überlegungen lassen eine Verwandtschaft mit dem Natriumstannidsolvat Na<sub>4</sub>Sn<sub>4</sub> · 11.5NH<sub>3</sub><sup>[85]</sup> vermuten. Ein grundlegender Unterschied zwischen dieser und der Titelverbindung besteht jedoch in der übrigen Koordinationssphäre des Sn-Käfigs. Denn in der literaturbekannten Verbindung bildet das Sn<sub>4</sub><sup>4–</sup>-Anion drei weitere, direkte Kontakte mit Natriumkationen aus– zur Absättigung seiner negativen Ladung. Diese Ketten sind unter Einbeziehung von Ammoniak-Wasserstoffbrücken zu dreidimensionalen Netzwerken verbunden. Zudem existieren in dieser Verbindung freie Kristallammoniakmoleküle.



Die Zwischenräume der kettenartigen  $\text{NaSn}_4\}^{3-}$ -Teilstruktur in  $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Sn}_4$  werden dagegen durch Lithiumtetrammin-Komplexe mit einem mittleren Li–N-Abstand von 2.08(2) Å ausgefüllt. Dabei kommt es jedoch zu keinen direkten Sn–Alkalimetallkontakten. Zudem bildet das Stannidanion neben den koordinativen Bindungen eine Vielzahl an Ion-Dipol-Wechselwirkungen  $\text{Sn}\cdots\text{H}-\text{N}$  aus, die aufgrund ihrer Stärke als schwache Wasserstoffbrücken bezeichnet werden können (Kriterien: Stärke der Unterschreitung der Summe der Van-der-Waals-Radien  $d(\text{H}\cdots\text{N}) < \sum(r_{\text{vdW}}(\text{N},\text{H})) = 1.2 \text{ Å} + 2.2 \text{ Å} = 3.4 \text{ Å}$  sowie einen Winkel nahe 180°). Diese Interaktionen sind allesamt in Abbildung 80c-d illustriert, die entsprechenden geometrischen Daten werden in Tabelle 63 aufgelistet. Diese Lithiumtetrammin-vermittelten Ion-Dipol-Wechselwirkungen sorgen schließlich für eine Verknüpfung der einzelnen  $\text{NaSn}_4\}^{3-}$ -Stränge zu einer 3-dimensionalen Packung (Abbildung 80a).

Eine sehr vereinfachte, auf Illustration sämtlicher Wechselwirkungen verzichtende, aber nichtsdestoweniger lohnenswerte Darstellung der daraus resultierenden Kristallstruktur bietet Abbildung 81. In dieser wird insbesondere die Struktur der  $\text{NaSn}_4\}^{3-}$ -Ketten, welche entlang der  $2_1$ -Schraubenachsen verlaufen, deutlich.



**Abbildung 81:** Kristallstruktur von  $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Sn}_4$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $a$ -Achse. Zur Veranschaulichung der  $2_1$ -Schraubenachsen sind die  $\text{NaSn}_4\}^{3-}$ -Ketten in oranger Farbe schattiert.

Koordinative sowie Ion-Dipol-Wechselwirkungen sind nicht eingezeichnet.

Auf Basis der Erkenntnisse aus Vergleichen mit den bekannten  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Solvaten soll an dieser Stelle nochmals auf die anfänglich erwähnte, sehr große Divergenz der  $\text{Sn}$ -Bindungslängen im Tetrastannid von  $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Sn}_4$  eingegangen werden. Möglicherweise sorgen die unterschiedlichen Gegenionen  $\text{Na}^+$  und  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]^+$  für eine ungleichmäßig verteilte Gegenladung um das  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Anion. Insbesondere  $\text{Sn}(4)$  spielt dabei eine besondere Rolle, verfügt es doch lediglich über eine koordinative Bindung zu  $\text{Na}(1)$  sowie über drei sehr schwache Ion-Dipol-Wechselwirkungen mit Ammoniakmolekülen. Durch diese am  $\text{Sn}(4)$  lokalisierte, möglicherweise nicht ausreichend kompensierte, negative Ladung könnten die veränderten elektronischen Verhältnisse im Stannidcluster zu der beobachteten Verzerrung des Käfigs führen. Die auffälligen  $\text{Sn}$ -Bindungslängen, an denen  $\text{Sn}(4)$  beteiligt ist, sprechen für sich (vgl. Tabelle 61)

---

### 4.3 Nonatetreloid-Cluster $\text{Tt}_9^{4-}$ (Tt = Si, Ge, Sn)

#### 4.3.1 $\text{Rb}_8[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 16\text{NH}_3$

##### 4.3.1.1 Durchführung

$\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$  (0.120 g, 0.0980 mmol) und  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$  (0.063 g, 0.099 mmol) wurden mit einem Überschuss 18-Krone-6 (ca. vier- bis fünffache molare Menge) in ein zuvor ausgeheiztes Reaktionsgefäß eingewogen. Innerhalb kurzer Zeit färbte sich die Lösung rot und es verblieb ein dunkler Bodensatz. Nach zwei Monaten konnte die Reaktionsmischung untersucht werden.

##### 4.3.1.2 Röntgenographische Charakterisierung

Im Bodensatz der rötlichen Suspension konnten rot-transparente Plättchen aufgefunden, welche sich als sehr temperaturempfindlich erwiesen. Ein geeigneter Kristall wurde zügig auf dem Goniometerkopf präpariert und am IPDS I einer Einkristallstrukturröntgenanalyse unterzogen.

Die sich anschließende numerische Absorptionskorrektur erfolgte mit X-RED / X-SHAPE<sup>[39]</sup>. Mittels *direkter Methoden*<sup>[43]</sup> gelang die Lösung in der monoklinen Raumgruppe  $C2/c$ . Die daraufhin erhaltenen fünf Rubidium-, eine Nickel-, zwei Kohlenstoff-, zwei Sauerstoff-, acht Stickstoff- sowie neun Silicium-Atompositionen wurden mittels *least-square*-Verfahren<sup>[43]</sup> anisotrop verfeinert. Rb(5) zeigt verhältnismäßig große, anisotrope Auslenkungsparameter. Daher wurde zunächst versucht, diese Position als Besetzungsfehlordnung mit Kalium und Rubidium zu berechnen, was zur Erkenntnis führte, dass Kalium keinen Anteil an jener Atomlage besitzt. Folglich liegt wohl eine geringfügige Orientierungsfehlordnung des auf der speziellen Lage  $4c$  lokalisierten Rb(5) (Besetzungsfaktor = 0.5) vor. Rb(4) nimmt ebenfalls eine spezielle Lage ( $4e$ ) ein und ist halbbesetzt. Die übrigen Atome sind allesamt auf allgemeiner Lage  $8f$  lokalisiert.

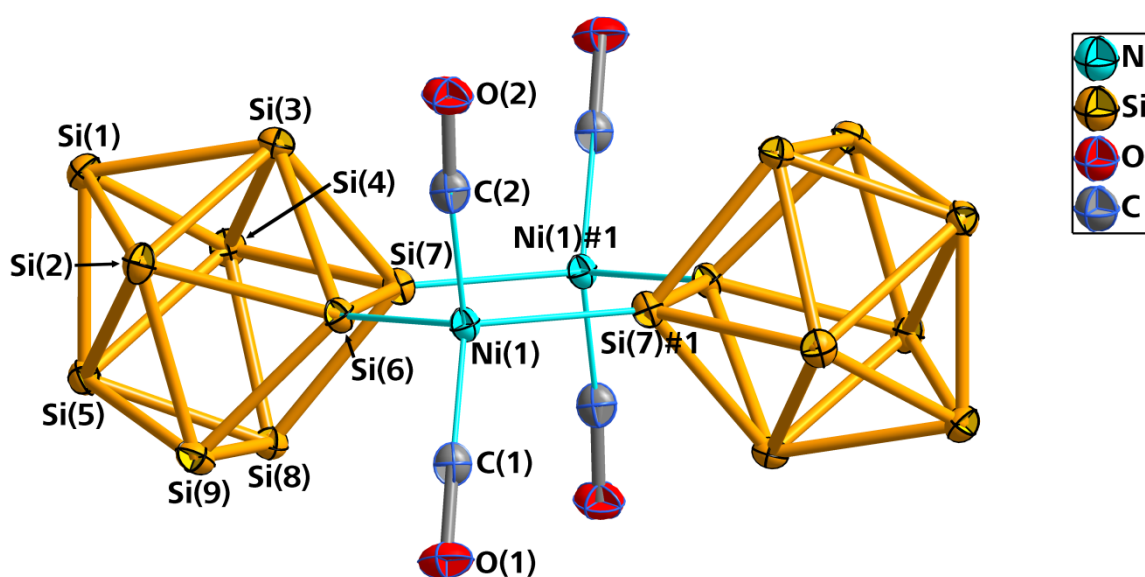
Die Koordinaten sämtlicher Wasserstoffatome der acht Ammoniakmoleküle konnten der Fourierkarte entnommen werden. Zwei hiervon mussten mittels SADI-Befehl „festgehalten“ werden.

**Tabelle 64:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Rb}_8[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 16\text{NH}_3$ .

Summenformel	$\text{H}_{48}\text{Rb}_8\text{C}_4\text{N}_{16}\text{O}_4\text{Si}_{18}\text{Ni}_2$
Formelmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	1691.21
Kristallfarbe, Kristallform	rot-transparentes Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$C2/c$ (Nr. 15)
$Z$	4
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	7.889
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	1.978
$a$ [Å]	30.672(6)
$b$ [Å]	9.919(2)
$c$ [Å]	19.891(4)
$\beta$ [°]	110.17(3)
$V$ [Å <sup>3</sup> ]	5681(2)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	60.0
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.7
$T$ [K]	123(2)
$F(000)$	3280
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.1331, 0.1816
gemessene Reflexe	46529
unabhängige Reflexe	6534
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4904
$R_{\text{int}}$	0.0744
$\theta$ -Bereich [°] / Completeness	2.32 – 27.64 / 99.0
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0580, 0.0849
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0379, 0.0798
GooF	0.943
Parameter / Restraints	333 / 6
Restelektronendichte [ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$ ]	1.687 / –1.761

### 4.3.1.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

Die anionische Komponente in  $\text{Rb}_8[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 16\text{NH}_3$  (**1**) stellt – wie im ebenfalls am Arbeitskreis *Korber* synthetisierten  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_4[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 22\text{NH}_3$ <sup>[32]</sup> (**2**) – das  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Dimer dar (Abbildung 82). Es kann als zweikerniger, metallorganischer Nickelkomplex betrachtet werden, der durch Ligandenaustauschreaktion zweier Moleküle des eingesetzten  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$  entstand. Dabei wurden die neutralen Triphenylphosphinliganden durch zwei Nonasilicidcluster substituiert, woraus eine  $\mu^2$ -Verbrückung der beiden  $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Fragmente resultierte. Durch die Koordination dieser zwei, jeweils vierfach negativ geladenen *Zintl*-Ionen  $\text{Si}_9^{4-}$  ergibt sich ein Dimer, dem eine elektrische Ladung von  $-8$  zugewiesen werden kann (verifiziert durch die Anzahl der Gegenladungen; siehe unten). Wie Abbildung 82 bereits erahnen lässt, ist im Mittelpunkt des Dimers ein Inversionszentrum positioniert, über das sich der asymmetrische Teil dieser Substruktur kristallographisch reproduziert. Über ausgewählte Abstände und Winkel innerhalb des Nickel-Silicid-Anions informiert Tabelle 65.



**Abbildung 82:**  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Dimer in  $\text{Rb}_8[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 16\text{NH}_3$ .

Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $1-x, -1-y, -z$ .

**Tabelle 65:** Ausgewählte Abstände und Winkel innerhalb des  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Dimers.

Symmetrieoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $1-x, -1-y, -z$ .

Abstände Anion	Si(1)–Si(2)	2.4387(19) Å	Si(1)–Si(3)	2.4159(17) Å	Si(1)–Si(4)	2.4433(19) Å
	Si(1)–Si(5)	2.4401(16) Å	Si(2)–Si(3)	2.5233(17) Å	Si(2)–Si(5)	2.8013(18) Å
	Si(2)–Si(6)	2.4381(18) Å	Si(2)–Si(9)	2.4485(17) Å	Si(3)–Si(4)	2.6623(18) Å
	Si(3)–Si(6)	2.4787(17) Å	Si(3)–Si(7)	2.4576(17) Å	Si(4)–Si(5)	2.5990(17) Å
	Si(4)–Si(7)	2.4136(17) Å	Si(4)–Si(8)	2.4642(17) Å	Si(5)–Si(8)	2.3847(18) Å
	Si(5)–Si(9)	2.4168(18) Å	Si(6)–Si(7)	2.3904(17) Å	Si(6)–Si(9)	2.4315(16) Å
	Si(7)–Si(8)	2.4460(16) Å	Si(8)–Si(9)	2.491(2) Å		
	Si(6)–Ni(1)	2.3048(13) Å	Si(7)–Ni(1)#1	2.3049(13) Å	Ni(1)–C(1)	1.738(4) Å
	Ni(1)–C(2)	1.739(4) Å	C(1)–O(1)	1.169(6) Å	C(2)–O(2)	1.168(6) Å
Winkel Anion	Ni(1)#1–Si(7)–Si(6)		127.49(6)°	Si(7)–Si(6)–Ni(1)		122.63(6)°
	Si(6)–Ni(1)–Si(7)#1		109.83(5)°	C(1)–Ni(1)–C(2)		136.3(2)°

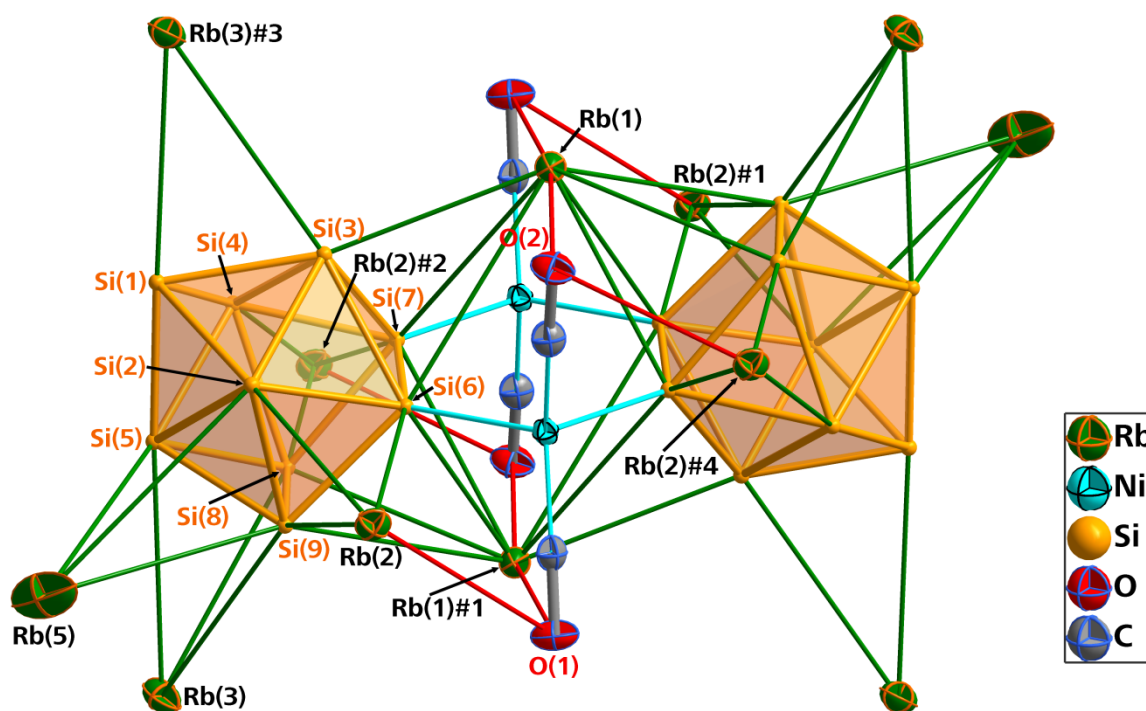
Das Diagonalenverhältnis  $d1/d2$  als Maß für den Grad der Verzerrung von idealer  $C_{4v}$ -Symmetrie beträgt im Silicidcluster der Titelverbindung 1.11, das  $h/e$ -Verhältnis 1.18, womit die Symmetrie des Käfigs – wie bereits augenscheinlich zu vermuten – näher an den geometrischen Daten eines einfach überkappten, quadratischen Antiprismas als an jenen eines dreifach überkappten, trigonalen Prismas anzusiedeln ist. Die Silicium-Silicium-Distanzen innerhalb des überkappten Rechtecks Si(2) bis Si(5) korrelieren gut mit jenen in Nonasilicidclustern in Ammoniakaten<sup>[85]</sup>. Anders verhält es sich beim nicht überkappten Rechteck: Wie auch in der Vergleichsverbindung **2** kann für die SiSi-Bindung, welche direkt für die Koordination an die Ni-Atome verantwortlich zeichnet, eine Bindungsverkürzung (2.3904(17) Å in **1** und 2.391(2) Å in **2**) beobachtet werden. Demgegenüber steht eine geringfügige Aufweitung der entgegengesetzten Bindung (2.491(2) Å in **1** und 2.504(3) Å in **2**). Die Wechselwirkung mit den Übergangsmetallatomen bewirkt offenbar eine nicht zu übersehende Veränderung der elektronischen Struktur im Komplexanion. Selbiges konnte *Martin Meier* mittels ELF-Rechnungen am  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Dimer in **2** genauer untersuchen, worüber *Joseph* berichtete.<sup>[85,32]</sup> Eine Populationsanalyse des disynaptischen Valenzbasins zwischen Silicium und Nickel ergibt demnach eine  $\text{SiNi}$ -Einfachbindung. Die Kalkulationen legen außerdem nahe, dass sich die infolge einer  $\text{ÜM}$ -Koordination veränderte elektronische Struktur unmittelbar auf die Bindungselektronen und damit auf die SiSi-Bindungslängen auswirkt. In diesem Zusammenhang sollte auch  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_{1.54}\text{K}_{0.46}[(\text{MesCu})_2\text{Si}_4](\text{NH}_3)_{12}$ <sup>[33]</sup> Erwähnung finden, das mit dem zweiten bisher bekannten Übergangsmetall-funktionalisierten Silicid  $[\text{MesCu}]_2(\eta^3\text{-Si}_4)]^{4-}$  aufwartet. So können die Autoren ebenfalls von einer aufgeweiteten SiSi-Bindung berichten, was einen verzerrten  $\text{Si}_4$ -Cluster zur Folge hat. Dieses Komplexanion bestätigt damit die vorangehend bei den Silicid-Nickel-Dimeren von **1** und **2** gemachten Beobachtungen.

Das in Abbildung 82 erkennbare Verbrückungsmuster der Nonasilicidkäfige mit den Nickelatomen in  $\text{Rb}_8[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 16\text{NH}_3$  stimmt exakt mit jenem in **2** überein. Eine Kante der nicht überkappten rechteckigen Fläche des Tetrelidclusters steht mit zwei  $\text{Ni}(\text{CO})_2$ -Fragmenten in Kontakt. Dasselbe gilt für das zweite, symmetriegenerierte  $\text{Si}_9^{4-}$ -Anion. Dadurch entsteht ein Dimer, in dem die überkappten, quadratischen Antiprismen leicht verkippt gegenüber der durch den zentralen Sechsring gebildeten Fläche sind und somit eine möglichst große Entfernung voneinander einnehmen können.

Ebenso ergeben sich für die Ni-Si-Bindungen nahezu identische Werte (2.3048(13) und 2.3049(13) Å in **1** und 2.300(1) und 2.303(1) Å in **2**). Für einen Vergleich mit Literaturwerten von Ni-Si-Bindungslängen müssen Silyl- oder Silylen-Komplexe mit Nickel in höheren Oxidationsstufen herangezogen werden. Doch selbst diese zeigen mit Werten von 2.242 Å  $[\{\text{o}-(\text{SiMe}_2)_2\text{C}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}\}\text{Ni}(\text{PEt}_3)_2]$ <sup>[191]</sup>, 2.210–2.304 Å  $[\{1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SiH}_2)-(\text{SiH})\}_2\text{Ni}_2(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)_2]$ <sup>[192]</sup> sowie 2.252 und 2.290 Å  $[\{1,2\text{-C}_6\text{H}_4(\text{SiH}_2)\}_2\text{Ni}(\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2)]$ <sup>[193]</sup> gute Übereinstimmung. Die in  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_{1.54}\text{K}_{0.46}[(\text{MesCu})_2\text{Si}_4](\text{NH}_3)_{12}$ <sup>[33]</sup> ausgebildeten Si-Cu-Bindungen liegen in einem Bereich von 2.351(2)–2.548(2) Å und sind damit etwas länger als in der Titelverbindung.

Bei genauerer Betrachtung des ionischen Konterparts der anionischen Komponente in der Titelverbindung fällt zunächst auf, dass dieser von fünf symmetrisch unabhängigen Rubidiumatomen (pro  $\text{Si}_9$ -Cluster) eingenommen wird. Da Rb(4) (spezielle Lage  $4e$ , Inversionszentrum) und Rb(5) (spezielle Lage  $4c$ , 2-zählige Drehachse) jedoch nur halbbesetzt sind, ergibt sich die 8fach negative Ladung für das Komplexanion  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ . Rb(1) überspannt den Si-Ni-Sechsring und koordiniert dabei  $\eta^3$ -artig an den einen und  $\eta^4$ -artig an den anderen Silicidkäfig, wie in Abbildung 83 dargestellt. Zusätzlich werden Kontakte zu den beiden flankierenden O-Atomen der Carbonylliganden ausgebildet (3.260(4) und 3.707(5) Å). Unter Einbeziehung von Ammoniakmolekülen erfährt die Koordinationssphäre von Rb(1) eine Erweiterung

auf eine KOZ von 13 (siehe Abbildung 84a). Auch Rb(2), Rb(3) und Rb(5) koordinieren an sechs oder fünf Siliciumatome und weisen additiv Interaktionen mit Sauerstoff- und / oder Stickstoffatomen auf, wodurch sich Koordinationszahlen von 10 für Rb(2) und Rb(5) bzw. 8 für Rb(3) ergeben. Diese koordinativen Umgebungen sind in Abbildung 84b und c im Detail dargestellt und mit den Werten in Tabelle 66 belegt. Die Si-Rb -Abstände reichen hierbei von 3.4673(14) bis 4.2082(13) Å (vgl. Tabelle 66).

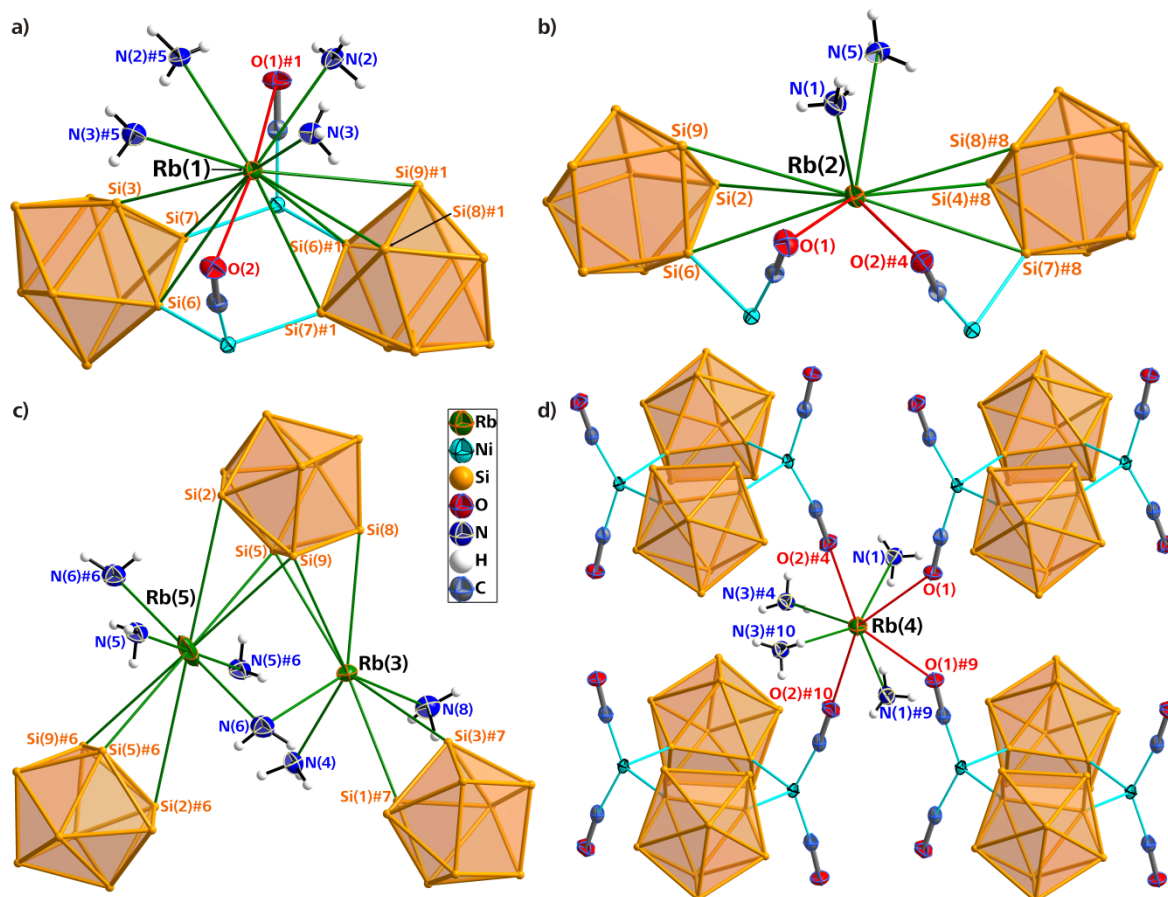


**Abbildung 83:** Koordinative Umgebung des  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$ -Dimers in der Titelverbindung. Darstellung mit sämtlichen Rb-Si-Kontakten; der besseren Übersichtlichkeit halber sind die Rb-O-Kontakte in roter Farbe dargestellt. Sämtliche Atome außer Si mit Schwingungsellipsoiden mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit dargestellt. Dazugehörige Abstände siehe Tabelle 66. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $1-x, -1-y, -z$ ; #2 =  $x, -1+y, z$ ; #3 =  $x, -1-y, 0.5+z$ ; #4 =  $1-x, -y, -z$ .

Augenscheinlich verknüpfen die Kationen Rb(2), Rb(3) sowie Rb(5) jeweils zwei Nonasilicidcluster, die wiederum unterschiedlichen Dimeren angehören. Rb(4) verbindet gar vier dieser Anionenkomplexe (Abbildung 84d), indem es mit vier Carbonylliganden interagiert und seine Ladung durch vier weitere Rb-NH<sub>3</sub>-Wechselwirkungen absättigt (KOZ = 8). Die sich aus diesen Beobachtungen ergebenden Packungsmuster werden weiter unten präsentiert.

Auch im Silicid-Dimer in **2** nimmt ein Rubidiumatom – analog Rb(1) der Titelverbindung – die Position über den Sechsringen ein und zeigt gar dasselbe Koordinationsmuster. Doch hier enden auch schon die Gemeinsamkeiten zwischen diesen beiden Komplexanionen. Denn im Gegensatz zu  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_4[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 22\text{NH}_3^{[32]}$  (**2**), in dem sich die Hälfte der Kationen in der Kavität von Kronenethern befinden und damit eine Ladungsaufweitung erfahren, muss in der Titelverbindung eine größere Zahl an direkten Rb-Si-Kontakten ausgebildet werden, um die Ladung der Silicidkäfige ausreichend zu kompensieren.





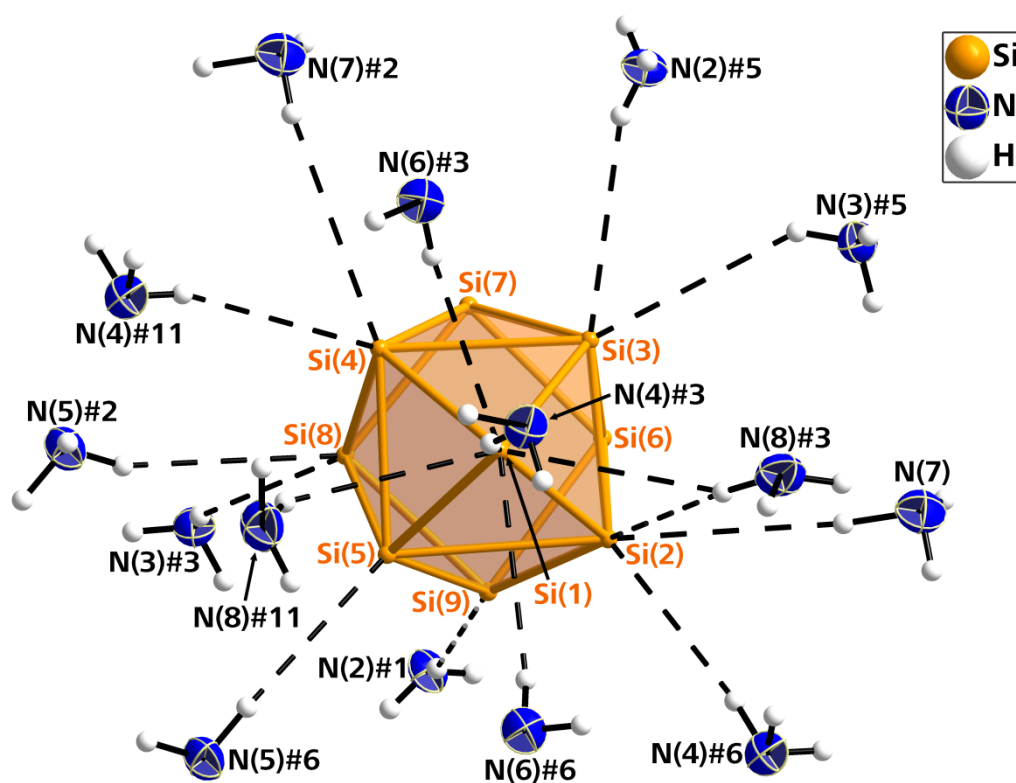
**Abbildung 84:** Koordinative Umgebung der fünf asymmetrischen Rb-Kationen in  $\text{Rb}_8[\text{Ni}(\text{CO})_2]_2(\mu\text{-Si}_9)_2 \cdot 16\text{NH}_3$ . Dazugehörige Abstandswerte siehe Tabelle 66.

**Tabelle 66:** Abstandswerte der koordinativen Umgebung der fünf asymmetrischen Rb-Kationen. Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $1-x, -1-y, -z$ ; #4 =  $1-x, -y, -z$ ; #5 =  $1-x, y, 0.5-z$ ; #6 =  $1.5-x, -0.5-y, -z$ ; #7 =  $x, -1-y, -0.5+z$ ; #8 =  $x, 1+y, z$ ; #9 =  $1-x, y, -0.5-z$ ; #10 =  $x, -y, -0.5+z$ .

Rb(1)- Koord.	Rb(1)–Si(3)	3.4673(14) Å	Rb(1)–Si(6)	3.9923(16) Å	Rb(1)–Si(7)	3.8950(14) Å
	Rb(1)–Si(6)#1	3.5965(15) Å	Rb(1)–Si(7)#1	3.5970(16) Å	Rb(1)–Si(8)#1	3.5284(18) Å
	Rb(1)–Si(9)#1	3.9000(18) Å	Rb(1)–O(1)#1	3.707(5) Å	Rb(1)–O(2)	3.260(4) Å
	Rb(1)–N(2)	3.091(5) Å	Rb(1)–N(2)#5	3.164(5) Å	Rb(1)–N(3)	3.373(5) Å
	Rb(1)–N(3)#5	3.404(5) Å				
Rb(2)- Koord.	Rb(2)–Si(2)	3.6324(15) Å	Rb(2)–Si(6)	3.9364(15) Å	Rb(2)–Si(9)	4.0375(16) Å
	Rb(2)–Si(4)#8	3.8343(15) Å	Rb(2)–Si(7)#8	4.0894(17) Å	Rb(2)–Si(8)#8	3.7493(16) Å
	Rb(2)–O(1)	3.851(5) Å	Rb(2)–O(2)#4	3.244(4) Å	Rb(2)–N(1)	3.117(5) Å
	Rb(2)–N(5)	3.318(5) Å				
Rb(3)- Koord.	Rb(3)–Si(1)#7	3.7602(14) Å	Rb(3)–Si(3)#7	4.0437(18) Å	Rb(3)–Si(5)	3.7998(14) Å
	Rb(3)–Si(8)	3.7254(14) Å	Rb(3)–Si(9)	3.6480(14) Å	Rb(3)–N(4)	2.994(5) Å
	Rb(3)–N(6)	3.230(7) Å	Rb(3)–N(8)	2.938(6) Å		
Rb(4)- Koord.	Rb(4)–O(1)	2.851(4) Å	Rb(4)–O(1)#9	2.851(4) Å	Rb(4)–O(2)#4	2.829(3) Å
	Rb(4)–O(2)#10	2.829(3) Å	Rb(4)–N(1)	3.298(6) Å	Rb(4)–N(1)#9	3.298(6) Å
	Rb(4)–N(3)#4	2.998(5) Å	Rb(4)–N(3)#10	2.998(5) Å		
Rb(5)- Koord.	Rb(5)–Si(2)	4.2082(13) Å	Rb(5)–Si(5)	3.6195(13) Å	Rb(5)–Si(9)	3.8578(14) Å
	Rb(5)–Si(2)#6	4.2082(13) Å	Rb(5)–Si(5)#6	3.6195(13) Å	Rb(5)–Si(9)#6	3.8578(14) Å
	Rb(5)–N(5)	3.507(5) Å	Rb(5)–N(5)#6	3.507(5) Å	Rb(5)–N(6)	3.209(6) Å
	Rb(5)–N(6)#6	3.209(6) Å				



Es mag nicht verwundern, dass bei einer ammoniakreichen Verbindung wie **1** Ion-Dipol-Wechselwirkungen mit den Ammoniakmolekülen zur Debatte stehen. Tatsächlich lässt sich eine Vielzahl an N–H···Si-Wechselwirkungen beobachten. Die zugrundeliegenden Kriterien (vgl. II. 2.7) eines möglichst nahe an 180° gelegenen Winkels sowie der Unterschreitung der Summe der Van-der-Waals-Radien ( $d(\text{H} \cdots \text{Si}) < \sum(r_{\text{vdW}}(\text{H}, \text{Si})) = 1.20 \text{ \AA} + 2.10 \text{ \AA} = 3.30 \text{ \AA}$ ) werden von allen in Abbildung 85 gezeigten Kontakten erfüllt. Sieben der neun Ecken des Siliciumpolyeders sind dabei mittels direkter Interaktionen in ein Netz aus Solvensmolekülen eingebettet. Die Si-Atome Si(6) und Si(7) sind an der Ausbildung des Sechsrings Si(5)–Si(6)–Si(7)–Si(8)–Si(9)–Si(4) beteiligt, weshalb keine Wechselwirkungen mit Ammoniakmolekülen eingegangen werden. Die Spitze Si(1), das am weitesten vom Zentrum des Dimers entfernt ist, bildet hingegen gar fünf solcher Interaktionen aus. Die beobachteten Protonakzeptor-Abstände aller in Abbildung 85 dargestellten Wechselwirkungen erstrecken sich von 2.80(8) bis 3.24(5) Å, die Winkel N–H···Si liegen im Bereich von 141(4) bis 174(3)°. Es lässt sich festhalten, dass diese N–H···Si-Ion-Dipol-Wechselwirkungen (Wasserstoffbrücken im weiteren Sinne) wohl einen wesentlichen Beitrag zur Stabilisierung der Kristallstruktur leisten – neben der reichhaltigen, durch  $\text{Rb}^+$  geprägten Koordinationssphäre des Komplexanions.

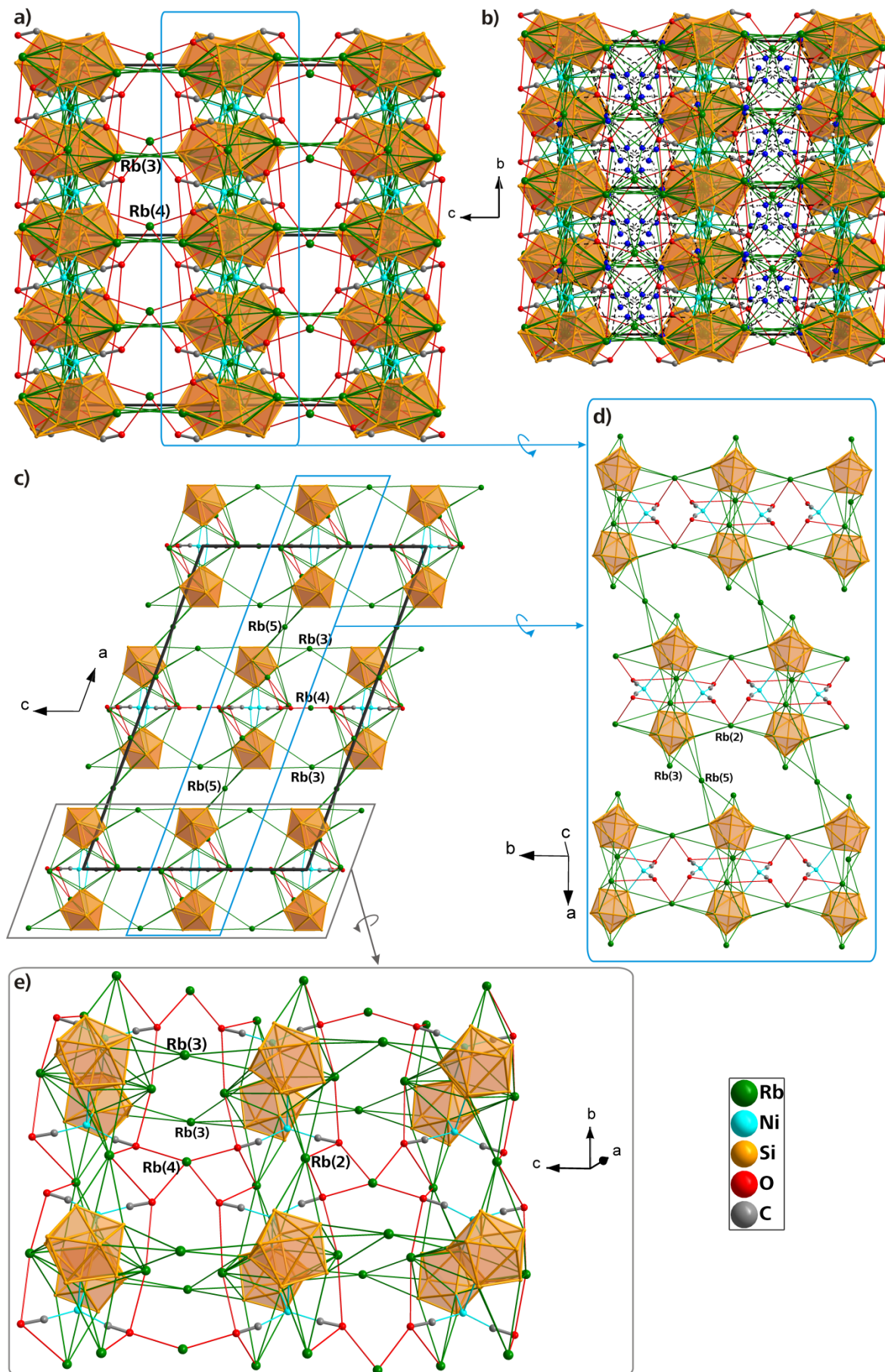


**Abbildung 85:** Ion-Dipol-Wechselwirkungen des Si<sub>9</sub>er-Käfigs mit umgebenden Ammoniakmolekülen in der Titelverbindung.

Auf eine Auflistung sämtlicher Einzelwerte dieser Wechselwirkungen wird an dieser Stelle aus Platzgründen verzichtet.

Symmetrieoperationen zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = 1–x, –1–y, –z; #2 = x, –1+y, z; #3 = x, –1–y, 0.5+z; #5 = 1–x, y, 0.5–z; #6 = 1.5–x, –0.5–y, –z; #11 = 1.5–x, –1.5–y, –z;

Darüber hinaus können N–H···N- und N–H···O-Wasserstoffbrücken beobachtet werden, für die N(1)H<sub>3</sub>, N(2)H<sub>3</sub>, N(4)H<sub>3</sub>, N(5)H<sub>3</sub> und N(7)H<sub>3</sub> verantwortlich zeichnen. Damit weisen die elektropositiven Teile des Großteils der Ammoniakmoleküle der Titelverbindung Kontakte mit negativ oder partiell negativ geladenen Atomen auf.



**Abbildung 86:** Kristallstruktur von  $\text{Rb}_8[(\text{Ni}(\text{CO})_2)_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 16\text{NH}_3$ .  
 Genauere Erläuterung siehe folgender Absatz im laufenden Text.

Abschließend soll durch Abbildung 86 der Versuch angestellt werden, die ob der mannigfaltigen und zahlreichen Wechselwirkungen sehr komplexe Kristallstruktur von **1** nachzuvollziehen. Die Abbildungen a und c (Blickrichtungen entlang der kristallographischen [100]- bzw. [010]-Richtungen) deuten bereits an, dass die Dimere über sämtliche Raumrichtungen miteinander in Verbindungen stehen – und das bereits bei ausschließlicher Anwendung der SiRb-Kontakte. Kommen noch Rb-N - sowie N-H...Si-, N-H...N- und N-H...O-Brücken hinzu, entsteht ein schier unüberschaubares Netzwerk, welches in Abbildung 86b illustriert ist. Indem jene letztgenannten Interaktionen außer Acht gelassen werden und (gedrehte) Ausschnitte der Projektionen betrachtet werden, ergibt sich ein klareres Bild: Wie die Abbildungen d und e (Projektion mit zentralem Fluchtpunkt) in Kombination mit a und c zeigen, verbindet Rb(5) die Komplexanionen entlang der *a*-Achse, während Rb(2) dies entlang der *b*-Achse und Rb(3) entsprechend entlang der *c*-Achse bewerkstelligen. Rb(4) sorgt schließlich für eine Verknüpfung entlang zweier Raumachsen, so dass die Ebene *[bc]* zusätzliche Kontakte erhält.

Mit der Darstellung von  $\text{Rb}_8[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 16\text{NH}_3$  konnte die zweite Verbindung mit dem Übergangsmetall-funktionalisierten Silicid-Dimer  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$  erhalten werden. Dies beweist dessen tatsächliche Stabilität in flüssigem Ammoniak und widerlegt seine Entstehung aufgrund möglicher Packungseffekte, wie sie bei singulärem Auftreten in **2** zu vermuten gewesen wäre.

Darüber hinaus handelt es sich bei der Titelverbindung um das erste funktionalisierte *Zintl*-Käfiganion der Gruppe 14 oder 15, das vollständig ohne chelatisierte Kationen (was im Gros der literaturbekannten Verbindungen der Kationenkomplex  $\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}$  darstellt) auskommt. Das ist umso erstaunlicher angesichts der Tatsache, dass zur Darstellung von **1** das Chelatreagenz 18-Krone-6 im Überschuss eingesetzt wurde.

Neben dem erfolgreich eingesetzten  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$  wurde zudem eine große Zahl weiterer Übergangsmetallkomplexe mit der ternären Phase  $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$  und Chelatreagenzien eingesetzt. Zu nennen seien  $\text{Ni}(\text{COD})$ ,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ ,  $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2(\text{Ph}_2\text{C}_2)$ ,  $[\text{Co}(\text{CO})_3\text{PPh}_3]_2$ ,  $\text{Fe}(\text{COT})(\text{CO})_3$ ,  $(\text{btmsa})\text{TiCp}_2$ ,  $\text{InPh}_3$ ,  $\text{CdPh}_2$ ,  $\text{CpFe}(\text{CO})_2\text{Br}$ ,  $(\text{C}_3\text{H}_5)\text{Fe}(\text{CO})_3\text{Br}$ ,  $\text{Ir}_2(\text{COD})\text{Cl}_2$ ,  $[(\text{C}_7\text{H}_7)\text{Mo}(\text{CO})_3]\text{PF}_6$ ,  $[\text{Cp}_2\text{CO}]\text{PF}_6$  sowie  $\text{CpMo}(\text{CO})_3\text{H}$ . Doch ausschließlich der eingangs genannte Nickel(0)-Komplex brachte die positiven Ergebnisse. Daneben gelang es *Fässler* et al bei Verwendung von  $\text{Cu}(\text{Mes})$  den erwähnten, funktionalisierten  $\text{Si}_4$ -Cluster zu erhalten (bei  $-75^\circ\text{C}$ ).<sup>[33]</sup> Dies lässt – neben der Wahl der Übergangsmetallkomplexes – einen Einfluss des Temperaturregimes auf die kristallisierenden Produkte erahnen. Die  $\text{Si}_9$ -Käfige in **1** und **2** konnten bei  $-40^\circ\text{C}$  erhalten werden, bei noch tieferen Temperaturen steigt offenbar die Stabilität des  $\text{Si}_4$ -Käfigs in ammoniakalischer Lösung. Solche Überlegungen korrelieren auch mit jüngsten Ergebnissen einer Kooperation der Arbeitskreise *Korber* und *Gschwind*, bei der erstmals das  $\text{Si}_4^{4-}$  mittels  $^{29}\text{Si}$ -NMR nachgewiesen werden konnte. Die entsprechende Probe war dabei auf  $-78^\circ\text{C}$  temperiert.<sup>[13]</sup>

Vor eine grundsätzliche Herausforderung wird sich der Chemiker, der mit solch hochempfindlichen Systemen agiert, stets gestellt sehen – jener der Reproduzierbarkeit. Dies stellt im Zusammenhang mit den in diesem Abschnitt behandelten Spezies ein durchaus bedeutsames Thema dar. Denn viele Parameter, an denen gewollt oder ungewollt „geschraubt“ wird – etwa an der Dauer der Kristallisation, der Temperatur, der Reinheit und der Konzentration der Edukte oder an geringsten Feuchtigkeitsspuren – machen es höchst anspruchsvoll, solche Verbindungen wie derholt zu synthetisieren.

### 4.3.2 [K@[2.2.2]crypt]<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)Ge<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub>

#### 4.3.2.1 Durchführung

*Suchentrunk* wog die drei Edukte K<sub>4</sub>Ge<sub>9</sub> (0.150 g, 0.185 mmol), PPh<sub>3</sub> (0.097 g, 0.37 mmol) und [2.2.2]crypt (0.069 g, 0.18 mmol) in ein *Schlenk*-Gefäß ein und kondensierte zuvor über Alkalimetall getrocknetes Ammoniak hinzu. Es entstand eine dunkelrote Reaktionsmischung, die bei –40 °C für mehrere Monate gelagert wurde. Nach einiger Zeit konnte *Suchentrunk* schließlich braune Kristalle beobachten, diese jedoch nicht an der IPDS I charakterisieren.

Fünf Jahre später wurden erneut Anstrengungen unternommen, der Zusammensetzung jenes kristallinen Materials auf die Spur zu kommen. Tatsächlich gelang es, die neben der mittlerweile braun gefärbten Lösung mit schwarzem Bodensatz an der Wand gewachsenen Kristalle näher zu untersuchen. Manche dieser erschienen orangefarben, andere eher dunkelbräunlich.

#### 4.3.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Unter dem Mikroskop erwies sich der Großteil der entnommenen Untersuchungsobjekte als Konglomerate größerer, oranger Kristalle. Eine möglichst sorgfältige Trennung der einzelnen Exemplare förderte zunächst orange Quader mit den Zellparametern von [K@[2.2.2]crypt]<sub>2</sub>Ge<sub>5</sub> · NH<sub>3</sub> zutage.<sup>[189]</sup>

Daneben konnten außerdem dunkelrot-schwarze, bei differierendem Lichteinfall auch bräunlich wirkende Nadeln beobachtet werden, die z. T. auch länglich-plättchenförmig wirkten. Schließlich konnte eine Einkristallstrukturuntersuchung eines mittelgroßen, braunen, länglichen Plättchens vorgenommen werden.

Aus Gründen der zur Verfügung stehenden Messzeit konnten lediglich 115° des  $\varphi$ -Inkrement (80.8 % Completeness) vermessen werden. Dies bedingt womöglich die eine oder andere Qualitätseinbuße. Beispielsweise gelang es für keines der fünf Ammoniakmoleküle, die Wasserstoffatome zu lokalisieren. Desweiteren konnten zwei der C-Atome nicht mittels eines anisotropen Modells verfeinert werden (C(30) und C(41)) und wurden daher isotrop behandelt. Zwei Atome (C(4), O(2)) weisen hingegen eine stärker gestreute Elektronendichteverteilung auf. Auf die Berechnung eines Splitatommodells für letztere Atome wurde verzichtet.

Der Datensatz wurde in üblicher Weise behandelt, wonach Integration, Absorptionskorrektur und Lösung<sup>[44]</sup> von einer Verfeinerung<sup>[43]</sup> gefolgt waren, in der alle am Aufbau von [K@[2.2.2]crypt]<sub>3</sub>(PPh<sub>3</sub>)Ge<sub>9</sub> · 5NH<sub>3</sub> beteiligten Schweratome anisotrop beschrieben werden konnten. Im Einzelnen sind dies die Atome dreier [2.2.2]crypt-Moleküle, eines PPh<sub>3</sub>-Moleküls sowie eines Nonagermanidclusters. Hinzu kommen drei Kalium- und fünf Stickstoffatome.

Für die zweibindigen, *sp*<sup>3</sup>-hybridisierten C-Atome der Chelatgerüste konnten die entsprechenden H-Atome mittels HFIX-Befehl geometrisch konstruiert werden. Ebenso wurde für die zweibindigen, *sp*<sup>2</sup>-hybridisierten C-Atome der Phenylringe des Triphenylphosphinmoleküls verfahren. Einzig die Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle konnten nicht bestimmt werden, da weder die zugehörigen Elektronen in den Maxima der Differenzfouriersynthese noch eine eindeutige Koordination an ein in der Nähe befindliches Kation ausgemacht werden konnte.

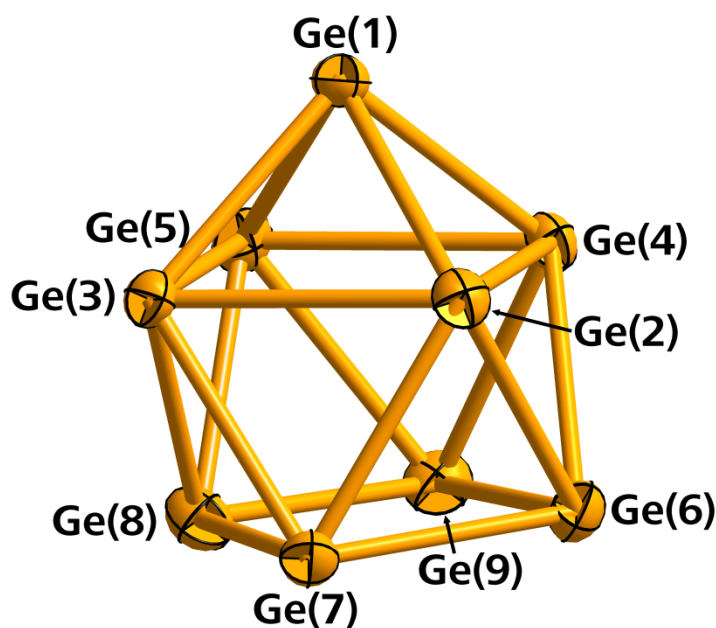
---

**Tabelle 67:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[K@[2.2.2]crypt]_3(PPh_3)Ge_9 \cdot 5NH_3$ .

Summenformel	$H_{138}K_3C_{72}N_{11}O_{18}P_1Ge_9$
Formelmasse $[g \cdot mol^{-1}]$	2247.53
Kristallfarbe, Kristallform	braunes Plättchen
Kristallsystem	triklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$ (Nr. 2)
Z	2
$\mu$ $[mm^{-1}]$	2.908
$\rho_{calc}$ $[mg/m^3]$	1.504
$a$ $[\text{\AA}]$	14.260(3)
$b$ $[\text{\AA}]$	15.100(3)
$c$ $[\text{\AA}]$	26.898(5)
$\alpha$ $[\circ]$	106.10(3)
$\beta$ $[\circ]$	90.13(3)
$\gamma$ $[\circ]$	116.43(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	4929.6(17)
Röntgenquelle	MoK $\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[mm]$	70.0
$\varphi$ -Inkrement $[\circ]$	0.8
$T$ $[K]$	123(2)
F(000)	2302
$T_{min}, T_{max}$	0.6079, 0.6773
gemessene Reflexe	20807
unabhängige Reflexe	14803
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	4396
$R_{int}$	0.0991
$\theta$ -Bereich $[\circ]$ / Completeness	2.39 – 25.47 / 80.8
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.1843, 0.1304
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0512, 0.0886
Goof	0.561
Parameter / Restraints	1017 / 0
Restelektronendichte $[e \cdot \text{\AA}^{-3}]$	0.778 / –0.448

### 4.3.2.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

Die im Cokristallisat  $[K@[2.2.2]crypt]_3(PPh_3)Ge_9 \cdot 5NH_3$  enthaltenen Moleküle lassen sich bereits der Summenformel entnehmen, die sich vollständig aus symmetrisch unabhängigen Atomen zusammensetzt. Neben dem Kationenkomplex  $[K@[2.2.2]crypt]^+$ , der dreimal (jeweils mit K(1), K(2) oder K(3) im Zentrum) pro Formeleinheit vorhanden ist, stellt der  $Ge_9^{3-}$ -Cluster (Abbildung 87) die anionische Komponente dar. Daneben wurde das elektrisch neutrale Triphenylphosphan (Abbildung 88a) in das Solvatgitter mit eingebaut. Zudem wurden fünf Moleküle Ammoniak mit auskristallisiert. All diese Moleküle sind in verdoppelter Anzahl pro Elementarzelle anzutreffen.



**Abbildung 87:** Nonagermanidtrianion  $Ge_9^{3-}$  in  $[K@[2.2.2]crypt]_3(PPh_3)Ge_9 \cdot 5NH_3$ . Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit. Dazugehörige Abstände siehe Tabelle 68.

**Tabelle 68:** Abstände im  $Ge_9^{3-}$ -Anion in  $[K@[2.2.2]crypt]_3(PPh_3)Ge_9 \cdot 5NH_3$ .

Abstände Anion	Ge(1)–Ge(2)	2.607(2) Å	Ge(1)–Ge(3)	2.595(2) Å	Ge(1)–Ge(4)	2.5892(18) Å
	Ge(1)–Ge(5)	2.593(2) Å	Ge(2)–Ge(3)	2.785(2) Å	Ge(2)–Ge(4)	2.867(2) Å
	Ge(2)–Ge(6)	2.6015(19) Å	Ge(2)–Ge(7)	2.597(3) Å	Ge(3)–Ge(5)	2.907(2) Å
	Ge(3)–Ge(7)	2.680(2) Å	Ge(3)–Ge(8)	2.609(2) Å	Ge(4)–Ge(5)	2.773(2) Å
	Ge(4)–Ge(6)	2.601(3) Å	Ge(4)–Ge(9)	2.584(2) Å	Ge(5)–Ge(8)	2.618(3) Å
	Ge(5)–Ge(9)	2.710(2) Å	Ge(6)–Ge(7)	2.699(2) Å	Ge(6)–Ge(9)	2.661(2) Å
	Ge(7)–Ge(8)	2.516(2) Å	Ge(8)–Ge(9)	2.508(2) Å		

Das  $d1/d2$ -Verhältnis im Germanidpolyeder beträgt 1.16, das  $h/e$ -Verhältnis liegt bei 1.20. Damit handelt es sich um einen deformierten Nonatetrelikäfig, dessen Gestalt eher bei  $C_{4v}$ -Symmetrie als bei  $D_{3h}$ -Symmetrie anzusiedeln ist, weshalb im Folgenden von einem einfach überkappten quadratischen Antiprisma die Rede sein soll. Diese Annahme wird außerdem durch den geringen Verkipfungswinkel  $\alpha$  von  $3^\circ$  gestützt. Somit besitzt der  $Ge_9^{3-}$ -Käfig keine der beiden idealen, durch die *Wade-Mingos*-Regeln vorhergesagten Gestalten, sondern kann als fließender Übergang zwischen diesen beiden Symmetrien gedeutet werden. Dennoch lässt sich auf Basis dieser Werte keineswegs die Ladung bzw. Oxidationsstufe des Tetrelidanions bestimmen. Dies muss daher über die Zahl der Gegenionen geschehen, welche sich auf drei pro  $Ge_9$ -Cluster beläuft. Weitere im Nonagermanid gemessene Kennwerte sind in Tabelle 68 aufgelistet.



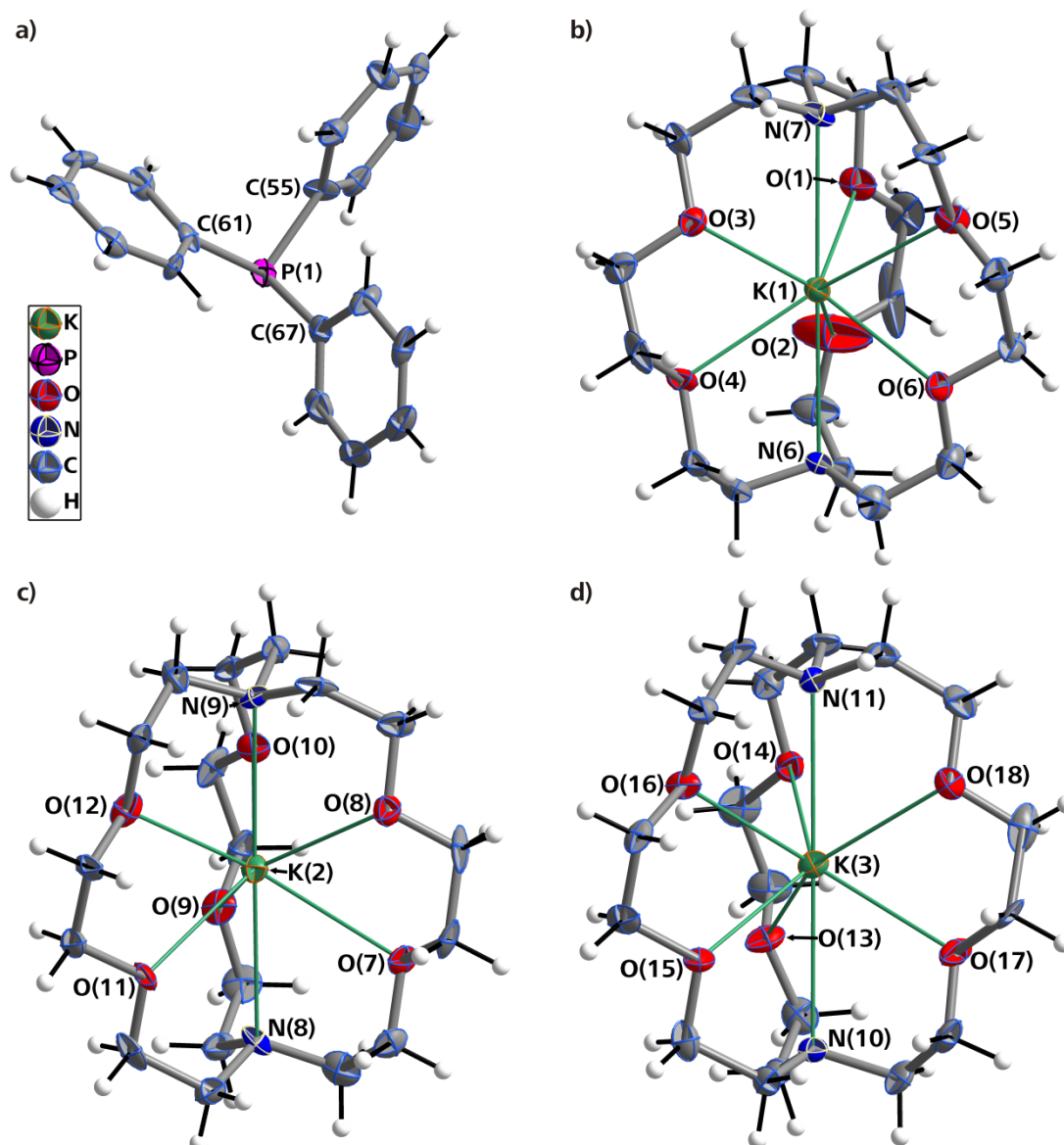
Ein Vergleich mit literaturbekannten,  $\text{Ge}_9$ -Cluster enthaltenden Verbindungen bringt breite Übereinstimmung hinsichtlich aller relevanter Kennwerte (siehe Tabelle 69). Anhand dieser Tabelle sei nochmals auf einen fehlenden, signifikanten Zusammenhang zwischen den geometrischen Parametern von Nonagermaniden mit dessen Oxidationsstufe hingewiesen.

**Tabelle 69:** Literaturbeispiele für Verbindungen (vornehmlich Ammoniakate), die Nonagermanidkäfige enthalten. Die Größen A, B, C, D,  $h/e$ ,  $d1/d2$  und  $\alpha$  sind in Abschnitt III. 4.1 erläutert.

	Verbindung	A	B	C	D	$h/e$	$d1/d2$	$\alpha$ [°]
$\text{Ge}_9^+$	$\text{K}_4\text{Ge}_9 \cdot 9\text{NH}_3^{[176]}$	2.555	2.859	2.588	2.579	1.16	1.01	0
	$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_3\text{RbGe}_9 \cdot 2\text{NH}_3^{[91]}$	2.610	2.857	2.586	2.611	1.19	1.12	10
	$\text{K}_4\text{Ge}_9^{[194]}$	2.560	2.747	2.593	2.581	---	1.00	03
$\text{Ge}_9^{3-}$	$[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3(\text{PPh}_3)\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$	2.596	2.833	2.569	2.624	1.16	1.20	3
	$[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3\text{Ge}_9 \cdot 8\text{NH}_3^{[176]}$	2.591	2.821	2.608	2.582	1.14	1.11	1
	$[\text{K}_{0.4}/\text{Rb}_{0.6}@[2.2.2]\text{crypt}]_3\text{Ge}_9 \cdot 8\text{NH}_3^{[176]}$	2.594	2.813	2.584	2.631	1.10	1.30	12
$\text{Ge}_9^{2-}$	$[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_2\text{Ge}_9^{[195]}$	2.568	2.722	2.582	2.651	1.01	---	---
	$\text{Cs}_2\text{Ge}_9 \cdot 12\text{NH}_3^{[91]}$	2.306	2.854	2.785	2.616	1.17	1.16	12.4

Für Elektroneutralität sorgen in  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3(\text{PPh}_3)\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$  die bereits erwähnten Kalium-Cryptand-Einheiten. Die Alkalimetalle in diesen Kationenkomplexen besitzen allesamt eine aus acht Atomen bestehende Koordinationssphäre und sind üblicherweise im Zentrum des Bizyklus lokalisiert (vgl. Abbildung 88b, c, d). Die einzelnen Werte für K–O-Abstände und K–N-Abstände hält Tabelle 70 bereit. Auffällig erscheinen die großen anisotropen Auslenkungsparameter eines „Armes“ des  $[2.2.2]\text{crypt}$ -Moleküls, in dessen Kavität sich das K(1)-Atom befindet. Diese rühren von einer Fehlordnung dieses Teils des Chelatreaagenteilchen her, welche jedoch nicht gänzlich zufriedenstellend gelöst werden konnte.

Wie auch bei den beiden in Tabelle 69 aufgeführten Verbindungen  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3\text{Ge}_9 \cdot 8\text{NH}_3^{[176]}$  und  $[\text{K}_{0.4}/\text{Rb}_{0.6}@[2.2.2]\text{crypt}]_3\text{Ge}_9 \cdot 8\text{NH}_3^{[176]}$  können in  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3(\text{PPh}_3)\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$  keinerlei direkte Kation-Anion-Kontakte beobachtet werden. Vielmehr scheint der  $\text{Ge}_9^{3-}$ -Polyeder vollständig isoliert, was gerichtete Wechselwirkungen anbelangt. Die Kompensierung dessen negativer Ladung bewerkstelligen die Kationenkomplexe, in denen die Ladung des zentralen Kaliumkations mit Hilfe des Chelatreaagentes aufgeweitet ist. Inwieweit damit die Koordinationssphäre des  $\text{Ge}_9^{3-}$ -Anions bereits abgesättigt ist, kann an dieser Stelle nicht endgültig beantwortet werden. So verhindern es die eingangs begründeten, erheblichen Schwierigkeiten in der Lokalisierung sämtlicher Wasserstoffatome der Ammoniakmoleküle, dass mögliche N–H $\cdots$ Ge-Wasserstoffbrücken untersucht werden könnten. Solche Wechselwirkungen spielen beispielsweise beim Germanidammoniakat  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  eine erhebliche Rolle in der Koordination des Tetrelidkäfigs (siehe III. 4.3.2). Möglicherweise bilden die Ammoniakmoleküle N(1)H<sub>3</sub>, N(2)H<sub>3</sub> sowie N(4)H<sub>3</sub> mit Abständen Ge–N von 3.898(3) Å, 4.189(4) Å sowie 4.016(4) Å solche Ion-Dipol-Wechselwirkungen aus.



**Abbildung 88:** ORTEP-Darstellung des Triphenylphosphanmoleküls (a) sowie der drei Kationenkomplexe  $[K@2.2.2]crypt]^+$  mit K(1) (a), K(2) (b) und K(3) (c) in  $[K@2.2.2]crypt]_3(PPh_3)Ge_9 \cdot 5NH_3$ . Dazugehörige Abstände und Winkel sind in Tabelle 70 aufgelistet. Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

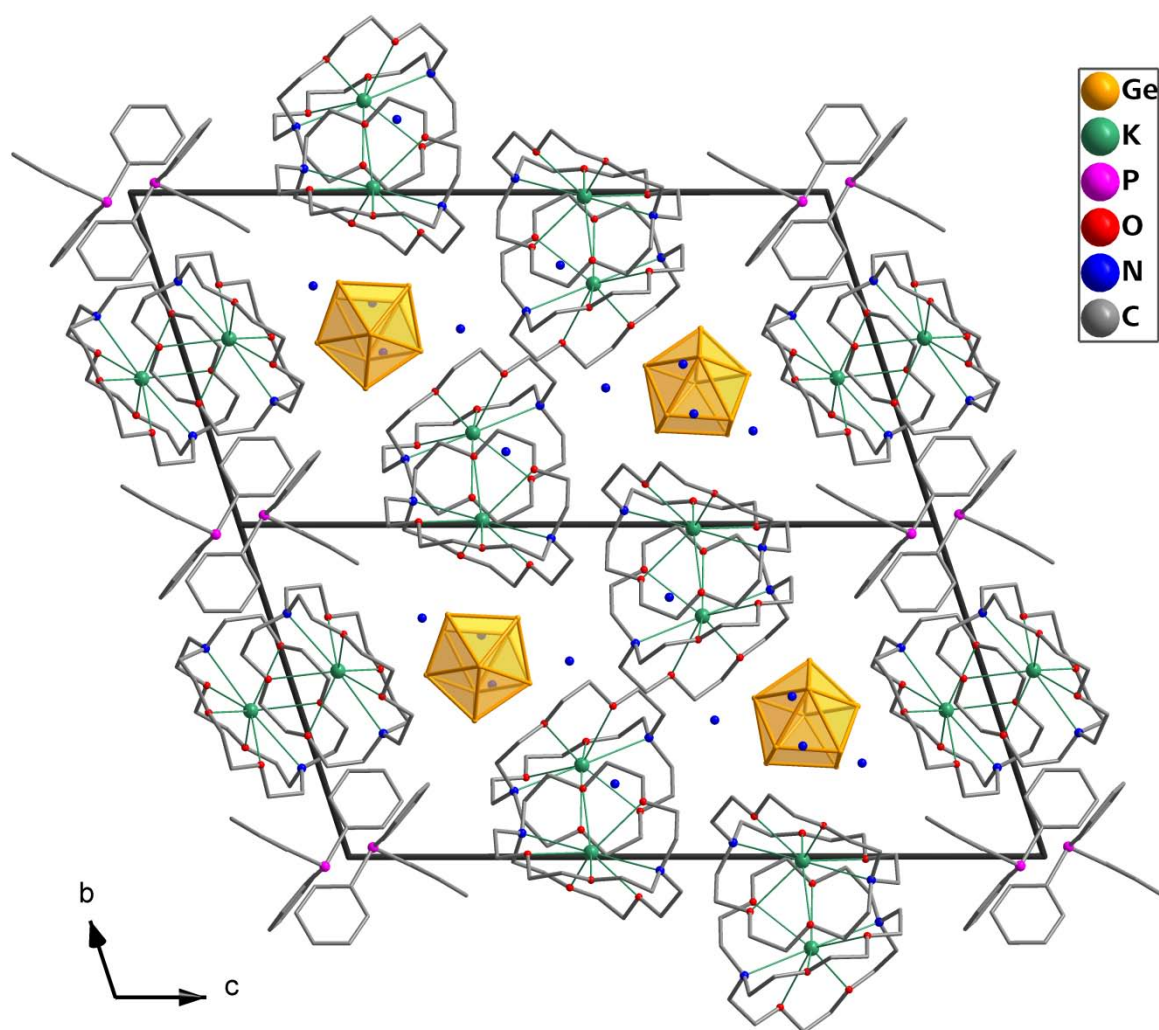
**Tabelle 70:** Ausgewählte Abstände und Winkel im  $PPh_3$ -Molekül sowie in den drei symmetrisch unabhängigen Kationenkomplexen  $[K@2.2.2]crypt]^+$  in  $[K@2.2.2]crypt]_3(PPh_3)Ge_9 \cdot 5NH_3$ .

PPh <sub>3</sub>	P(1)–C(55)	1.846(13) Å	P(1)–C(61)	1.851(14) Å	P(1)–C(67)	1.836(14) Å
	C(55)–P(1)–C(61)		103.1(6)°	C(55)–P(1)–C(67)		103.5(6)°
	C(61)–P(1)–C(67)		102.4(6)°			
Rb(2)- Koord.	K(1)–O(1)	2.770(9) Å	K(1)–O(2)	2.843(19) Å	K(1)–O(3)	2.819(11) Å
	K(1)–O(4)	2.806(7) Å	K(1)–O(5)	2.848(9) Å	K(1)–O(6)	2.785(10) Å
	K(1)–N(6)	3.058(10) Å	K(1)–N(7)	3.032(10) Å		
Rb(3)- Koord.	K(2)–O(7)	2.926(10) Å	K(2)–O(8)	2.914(10) Å	K(2)–O(9)	2.885(8) Å
	K(2)–O(10)	2.852(9) Å	K(2)–O(11)	2.811(8) Å	K(2)–O(12)	2.858(9) Å
	K(2)–N(8)	2.988(12) Å	K(2)–N(9)	3.000(11) Å		
Rb(4)- Koord.	K(3)–O(13)	2.848(10) Å	K(3)–O(14)	2.813(10) Å	K(3)–O(15)	2.833(11) Å
	K(3)–O(16)	2.829(8) Å	K(3)–O(17)	2.822(9) Å	K(3)–O(18)	2.895(11) Å
	K(3)–N(10)	3.070(9) Å	K(3)–N(11)	3.064(9) Å		



Hinsichtlich der Packung besteht zwischen der Titelverbindung und den beiden oben erwähnten  $\text{Ge}_9^{3-}$ -Solvaten nur bedingt eine Ähnlichkeit. Denn obwohl  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3\text{Ge}_9 \cdot 8\text{NH}_3^{[176]}$  und  $[\text{K}_{0.4}/\text{Rb}_{0.6}@[2.2.2]\text{crypt}]_3\text{Ge}_9 \cdot 8\text{NH}_3^{[176]}$  in derselben Raumgruppe wie  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3(\text{PPh}_3)\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$  kristallisieren, sorgt das mit in die Kristallstruktur der Titelverbindung eingebaute  $\text{PPh}_3$  für ein etwas anderes Packungsmuster, das in Abbildung 89 dargestellt ist. Dieses ist dadurch gekennzeichnet, dass die Nonagermanidcluster entlang der kristallographischen  $a$ -Richtung aufgereiht sind (ohne Kontakte untereinander) und sich somit möglichst in Nähe der Kationenkomplexe packen. Ganz anders verhält es sich mit  $\text{PPh}_3$ , das in dem Kokristallat eine nahezu maximale Entfernung von den  $\text{Ge}_9^{3-}$ -Anionen einnimmt.

Für weitere Informationen zu Germaniden und insbesondere Germanidsolvaten sei an dieser Stelle auf die ausführlichen Arbeiten von *Suchentrunk*<sup>[176]</sup> und auch *Härtl*<sup>[91]</sup> verwiesen, die sich der Untersuchung dieser Thematik annahmen.



**Abbildung 89:** Strukturausschnitt von  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3(\text{PPh}_3)\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$  mit Blickrichtung entlang der kristallographischen  $[100]$ -Richtung. Aus Gründen der besseren Übersichtlichkeit ohne Wasserstoffatome dargestellt.

### 4.3.3 Cs[(Cs@18-Krone-6)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Sn<sub>9</sub> · NH<sub>3</sub>

#### 4.3.3.1 Durchführung

Cs<sub>4</sub>Sn<sub>9</sub> (0.12 g, 0.075 mmol) wurde zusammen mit Ni(COD) (0.020 g, 0.073 mmol) und 18-Krone-6 (0.040 g, 0.15 mmol) in ein Reaktionsgefäß eingewogen und mit ca. 25 ml flüssigem Ammoniak beschickt. Dies führte binnen mehrerer Wochen (Lagerung ~~bei~~ <sup>bei</sup> -40 °C) zu einer rot-braunen Reaktionsmischung. An der Glaswand des Gefäßes konnten schwarz-rote Kristalle entdeckt werden.

#### 4.3.3.2 Röntgenographische Charakterisierung

Nach vier Monaten Lagerungszeit wurde der Ansatz mit Hilfe des Aufsichtbinokulars untersucht. Die von der Wand entnommenen kristallähnlichen Stücke erwiesen sich als riesige, rote Konglomerate von fein-kristallinem Material, das bisweilen pulvrig wirkt, da es sehr leicht zu zerstoßen ist. Ein kleiner, rot-schwarzer, flacher Quader konnte schließlich an der IPDS I vermessen werden. Die anschließenden Lösungs- und Verfeinerungsversuche ergaben die Titelverbindung Cs[(Cs@18-Krone-6)<sub>3</sub>(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]Sn<sub>9</sub> · NH<sub>3</sub>. Jedoch erwies sich das erhaltene Datenmaterial von geringerer Güte.

Daher wurden eineinhalb Jahre später erneut Anstrengungen unternommen, einen qualitativ höherwertigen Kristall zu vermessen. Dies gelang auch, indem polykristallines Material vorsichtig zerteilt und ein dunkelroter Kristall einem Röntgenbeugungsexperiment unterzogen wurde.

Im Anschluss an die übliche Integration<sup>[38]</sup> inklusive numerischer Absorptionskorrektur<sup>[39]</sup> ergab die Lösung mittels *charge flipping*<sup>[44]</sup> die orthorhombische Raumgruppe *Pnma*, in welcher auch die Verfeinerung<sup>[43]</sup> erfolgte. Es konnten die Lagen von drei Cäsium-, sechs Zinn-, zehn Sauerstoff-, drei Stickstoff- und achtzehn Kohlenstoffatomen in anisotroper Verfeinerung berechnet werden.

Ein nicht vollständig gelöstes Problem bereitete Cs(3). Durch seine Nähe zu einer mit dem Symmetrieelement einer Spiegelebene aufwartenden speziellen Lage (1.20 Å), wird im doppelten Abstand ein weiteres symmetrieäquivalentes Alkalimetallatom generiert. Kontakte zu diesem wurden mittels PART –1-Befehl unterdrückt, der Besetzungsfaktor auf 0.5 halbiert, womit die Orientierungsfehlordnung als gelöst schien. Dennoch blieb ein erhebliches Maximum an Restelektronendichte von 8.36 eV·Å<sup>-3</sup>, exakt inmitten der beiden Cs-Atome zurück. Dieses konnte in keiner Weise sinnvoll mit Elektronendichte belegt werden. Zwar führten die eben beschriebenen Maßnahmen im Rahmen der Annahme einer Orientierungsfehlordnung zu einem erheblich besseren Strukturmodell, doch wurde die elektronische Situation um diese Position Cs(3) nicht vollständig gelöst. Diese Tatsache bedingt auch zu einem großen Teil den hohen finalen wR<sub>2</sub>-Wert von 0.1748.

Die Wasserstoffatome der zweibindigen Kohlenstoffatome der Kronenethermoleküle konnten nicht als Maxima der Fourierkarte entnommen werden und wurden daraufhin geometrisch konstruiert. Für zwei der drei sich allesamt auf der speziellen Lage 4c (Spiegelebene) befindlichen Stickstoffatome N(1), N(2), N(3) konnten mit Hilfe des HFIX-Befehls ebenfalls die jeweiligen drei H-Atome geometrisch konstruiert werden. Dabei galt die Annahme, dass die beiden Ammoniakmoleküle N(1)H<sub>3</sub> und N(2)H<sub>3</sub> mit dem nichtbindenden Valenzelektronenpaar an Cs(1) koordinieren. Die „angefixten“ H-Atome wurden mittels PART –1-Befehl und einem jeweiligen Besetzungsfaktor von 0.5 (entspricht demjenigen des auf der Spiegelebene liegenden, zugehörigen N-Atoms) berechnet. Das nicht koordinierende Ammoniakmolekül mit dem N(3)-Atom konnte hingegen nicht mit H-Atomen belegt werden. Das letztere Atom weist außerdem verhältnismäßig große, anisotrope Auslenkungsparameter auf. Versuche, dieser Situation mittels eines Splitatommodells zu begegnen, brachten keinen Erfolg.

Die üblichen Routinen zum Ausschluss einer alternativen höher- oder niedersymmetrischen Aufstellung sowie von Verzwillingung lieferten keine Vorschläge.<sup>[40,47]</sup>

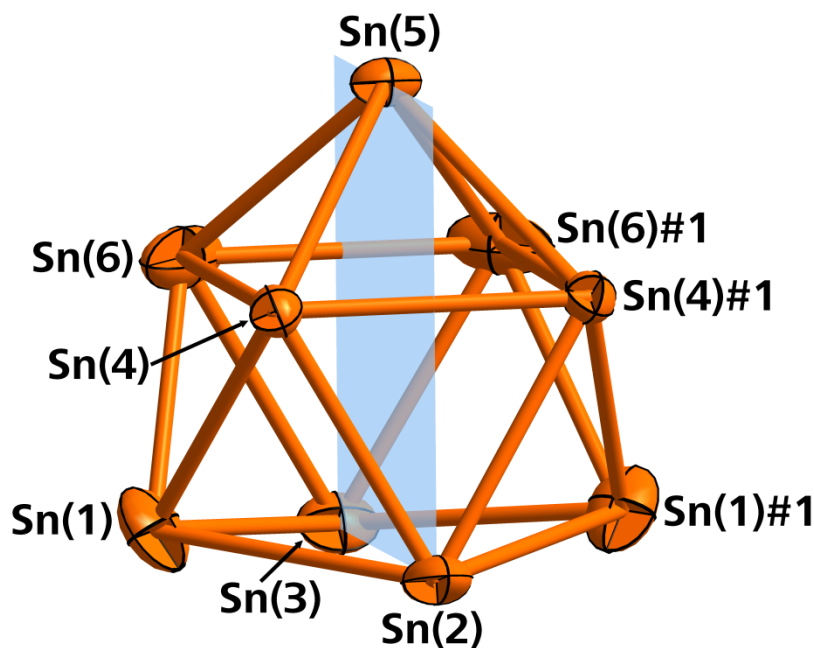
**Tabelle 71:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $\text{Cs}[(\text{Cs}@18\text{-Krone-6})_3(\text{NH}_3)_2]\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3$ .

Summenformel	$\text{H}_{81}\text{Cs}_4\text{C}_{36}\text{N}_3\text{O}_{18}\text{Sn}_9$
Formelmasse [ $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ]	2443.86
Kristallfarbe, Kristallform	dunkelroter Quader
Kristallsystem	orthorhombisch
Raumgruppe	<i>Pnma</i> (Nr. 62)
<i>Z</i>	4
$\mu$ [ $\text{mm}^{-1}$ ]	5.184
$\rho_{\text{calc}}$ [ $\text{mg}/\text{m}^3$ ]	2.284
<i>a</i> [Å]	25.724(5)
<i>b</i> [Å]	18.688(4)
<i>c</i> [Å]	14.769(3)
<i>V</i> [Å <sup>3</sup> ]	7100(2)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge [Å]	0.71073
Detektorabstand [mm]	72.0
$\varphi$ -Inkrement [°]	0.6
<i>T</i> [K]	123(2)
<i>F</i> (000)	4528
<i>T</i> <sub>min</sub> , <i>T</i> <sub>max</sub>	0.1030, 0.1501
gemessene Reflexe	55762
unabhängige Reflexe	6485
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	3975
<i>R</i> <sub>int</sub>	0.1195
$\theta$ -Bereich [°] / Completeness	1.92 – 25.07 / 99.4
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> (alle Reflexe)	0.1123, 0.1748
<i>R</i> <sub>1</sub> , <i>wR</i> <sub>2</sub> ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0690, 0.1587
Goof	0.932
Parameter / Restraints	336 / 0
Restelektronendichte [ $\text{e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ ]	8.364 / –2.731

### 4.3.3.3 Strukturbeschreibung und -diskussion

Die Einheitszelle von  $\text{Cs}[(\text{Cs}@18\text{-Krone-6})_3(\text{NH}_3)_2]\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3$  hält jeweils einen symmetriegenerierten, vierfachen Satz eines  $\text{Cs}^+$ -Kations, dreier Cs-Kronenether-Komplexe sowie dreier Ammoniakmoleküle bereit. Hinzu kommt das Anion der Verbindung, der Nonastannidcluster  $\text{Sn}_9^{4-}$ , welcher in Abbildung 90 gezeigt und ebenfalls viermal pro Elementarzelle vorhanden ist. Er setzt sich aus sechs kristallographisch unabhängigen Zinnatomen zusammen. Über die Atome Sn(1), Sn(4) und Sn(6) generiert sich das vollständige Anion. Die Atome Sn(2), Sn(3), Sn(5) liegen allesamt auf der vierzähligen Punktlage 4c – und damit auf einer Spiegelebene der Raumgruppe  $Pnma$ . Folglich kann die Punktgruppe  $C_s$  für die Käfigsymmetrie angegeben werden, die sich sinnvollerweise aus der Kristallsymmetrie ergibt.

Das Diagonalenverhältnis der rechteckigen Grundfläche  $d1/d2$  des Käfigmoleküls kann mit 1.22 beziffert werden. Demgegenüber steht ein  $h/e$ -Verhältnis von 1.16, womit die Gestalt eines dreifach überkappten trigonalen Prismas etwas besser auf das Anion anwendbar ist. Jedoch weicht die Käfigform deutlich von den beiden Idealsymmetrien  $C_{4v}$  und  $D_{3h}$  ab. Der Verkippungswinkel  $\alpha$  – der den Diederwinkel zwischen den Flächen Sn(1)-Sn(2)-Sn(3) und Sn(1)#1-Sn(2)-Sn(3) beschreibt – beläuft sich auf  $15.4^\circ$  und unterstreicht die Abweichung von  $C_{4v}$ -Symmetrie.



**Abbildung 90:**  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Käfig in  $\text{Cs}[(\text{Cs}@18\text{-Krone-6})_3(\text{NH}_3)_2]\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3$ . Die Spiegelebene, die durch die Mitte des Clusters verläuft und die auf speziellen Lagen befindlichen Atome Sn(2), Sn(3) und Sn(5) enthält, ist in blauer Farbe gekennzeichnet.

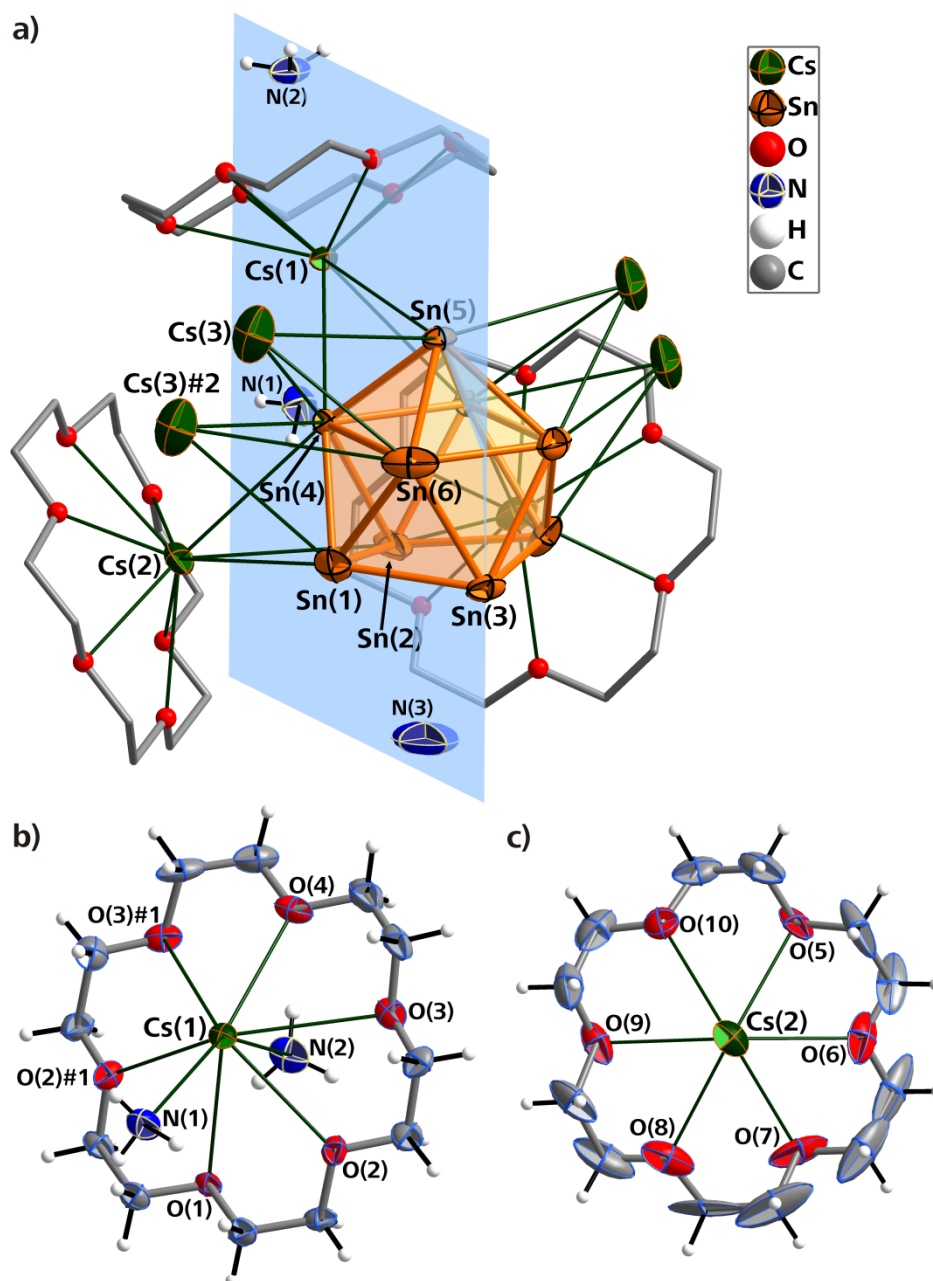
Symmetrioperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = x, 0.5–y, z.  
Schwingungsellipsoide mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

**Tabelle 72:** Abstände im  $\text{Ge}_9^{3-}$ -Anion in  $\text{Cs}[(\text{Cs}@18\text{-Krone-6})_3(\text{NH}_3)_2]\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3$ .  
Symmetrioperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 = x, 0.5–y, z.

Abstände Anion	Sn(5)–Sn(4)	2.9595(16) Å	Sn(5)–Sn(4)#1	2.9595(16) Å	Sn(5)–Sn(6)	2.9679(18) Å
	Sn(5)–Sn(6)#1	2.9679(18) Å	Sn(4)–Sn(6)	3.458(2) Å	Sn(4)–Sn(4)#1	3.047(2) Å
	Sn(4)#1–Sn(6)#1	3.458(2) Å	Sn(6)–Sn(6)#1	3.095(4) Å	Sn(4)–Sn(1)	2.9825(15) Å
	Sn(4)–Sn(2)	3.0219(18) Å	Sn(4)#1–Sn(2)	3.0219(18) Å	Sn(4)#1–Sn(1)#1	2.9825(15) Å
	Sn(6)–Sn(1)	2.964(2) Å	Sn(6)–Sn(3)	3.042(2) Å	Sn(6)#1–Sn(3)	3.042(2) Å
	Sn(6)#1–Sn(1)#1	2.964(2) Å	Sn(1)–Sn(2)	2.947(2) Å	Sn(1)–Sn(3)	2.9707(17) Å
	Sn(2)–Sn(1)#1	2.947(2) Å	Sn(3)–Sn(1)#1	2.9707(17) Å		

Die koordinative Umgebung des Nonastannids, die in Abbildung 91 veranschaulicht ist, setzt sich aus drei  $[\text{Cs}@18\text{-Krone-6}]^+$ -Komplexen sowie aus zwei  $\text{Cs}^+$ -Kationen zusammen. Der Kronenetherkomplex  $[\text{Cs}(1)@18\text{-Krone-6}]^+$  liegt – wie der  $\text{Sn}_9$ -Cluster selbst – auf einer Spiegelebene, die durch Cs(1), O(2) und O(4) verläuft (vgl. Abbildung 91a und b). Durch zusätzliche Cs–N-Interaktion mit zwei  $\text{NH}_3$ -Molekülen resultiert eine Koordinationszahl von 11 für Cs(1). Mit 1.49 Å zeigt sich dieses Alkalimetall – wie für solch große Atome üblich – weit vom Zentrum des Kronenethermoleküls entfernt. Dadurch nähert sich Cs(1) der Dreiecksfläche Sn(4)–Sn(5)–Sn(4)#1 auf 4.0370(15) und 4.6591(19) Å an, um damit in  $\eta^3$ -artige Wechselwirkung zu treten. Einen ähnlich weiten Abstand nimmt auch Cs(2) von einer durch das zugehörige Chelatmolekül gelegten Ebene ein (1.35 Å) und steht ebenfalls in Kontakt mit einer der Dreiecksflächen des überkappten trigonalen Prismas (Abstände: 3.9346(18)–4.0707(16) Å). Der Großteil der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome des  $[\text{Cs}(2)@18\text{-Krone-6}]^+$ -Komplexes weist Anzeichen einer mehr oder weniger starken Fehlordnung auf, welche möglicherweise aus einer Rotation um den Molekülmittelpunkt resultiert (vgl. Abbildung 91c). Die Werte der Cs–O-Kontakte (3.001(15)–3.648(19) Å) beider Kationenkomplexe liegen im zu erwartenden Bereich. Die detaillierten Abstände sind in Tabelle 73 aufgeführt.

Zudem koordiniert Cs(3) an die Dreiecksflächen Sn(4)–Sn(6)–Sn(5) bzw. Sn(4)–Sn(6)–Sn(1) sowie an deren Symmetrieäquivalente (Cs–Sn = 3.867(4)–4.499(4) Å). Hierbei ist die erwähnte Orientierungsfehlordnung nicht außer Acht zu lassen, so dass tatsächlich nur eines der beiden direkt benachbarten, an der Orientierungsfehlordnung beteiligten Cs(3)-Kationen pro Käfig vorhanden ist (Abbildung 91a). Doch wie die hohe maximale Restelextronendichte (siehe III. 4.3.3.2) erahnen lässt, variiert der tatsächliche Aufenthaltsort jenes Alkalimetallatoms wohl von Elementarzelle zu Elementarzelle innerhalb dieser durch die berechneten Atome Cs(3) und Cs(3)#2 (inkl. ihrer Symmetrieäquivalenten) gesetzten „Grenzen“. Im Übrigen konnten für die Cs(3)-Kationen jeweils ein Kontakt mit O(10) des angrenzenden 18-Krone-6-Moleküls beobachtet werden (3.594(14) Å), was in Abbildung 92b ersichtlich wird.



**Abbildung 91:** a) Koordinative Umgebung des Nonastannidanions; Spiegelebene in blauer Farbe; jeweils beide an der Orientierungsfehlordnung beteiligten Cs(3)-Atome dargestellt.  
b) und c) ORTEP-Darstellungen der beiden  $[\text{Cs}@18\text{-Krone-6}]^+$ -Komplexe (Schwungungsellipsoide 50 %) Symmetrieeoperation zur Generierung äquivalenter Atome: #1 =  $x, 0.5-y, z$ ; #2 =  $1-x, 1-y, 1-z$ .

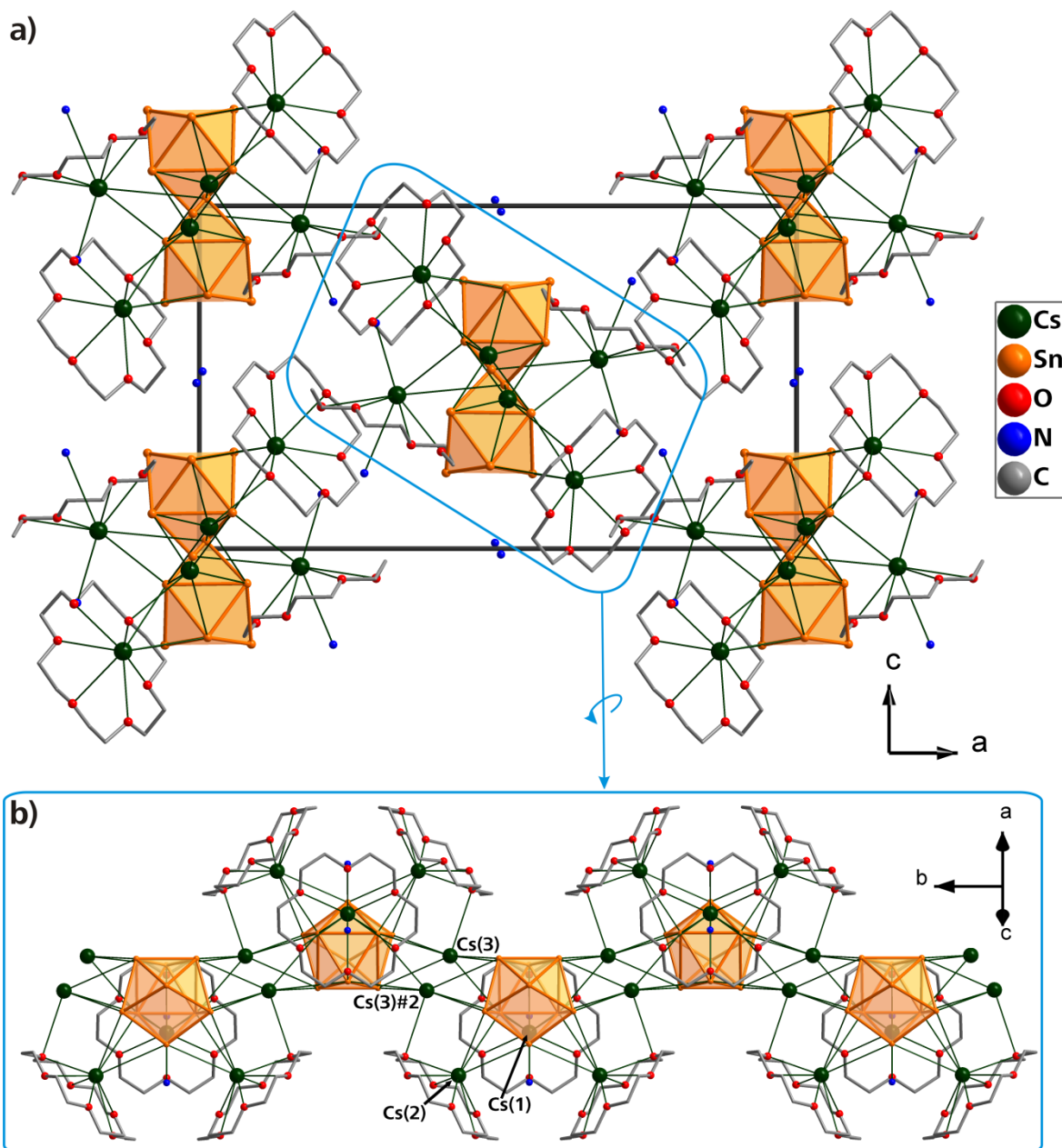
**Tabelle 73:** Ausgewählte Abstände der intermolekularen Wechselwirkungen in  $\text{Cs}[(\text{Cs}@18\text{-Krone-6})_3(\text{NH}_3)_2]\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3$ .

Sn- Abstände.	Cs(1)–Sn(4)	4.0370(15) Å	Cs(1)–Sn(5)	4.6591(19) Å	Cs(1)–Sn(4)#1	4.0370(15) Å
	Cs(2)–Sn(1)	3.9346(18) Å	Cs(2)–Sn(2)	4.0707(16) Å	Cs(2)–Sn(4)	4.0327(15) Å
	Cs(3)–Sn(4)	4.007(3) Å	Cs(3)–Sn(5)	4.116(3) Å	Cs(3)–Sn(6)	3.867(4) Å
	Cs(3)#2–Sn(1)	4.229(4) Å	Cs(3)#2–Sn(4)	3.932(3) Å	Cs(3)#2–Sn(6)	4.499(4) Å
Cs(1)- Koord.	Cs(1)–O(1)	3.296(12) Å	Cs(1)–O(2)	3.073(10) Å	Cs(1)–O(3)	3.317(11) Å
	Cs(1)–O(4)	3.090(15) Å	Cs(1)–O(2)#1	3.073(10) Å	Cs(1)–O(3)#1	3.317(11) Å
	Cs(1)–N(1)	3.24(2) Å	Cs(1)–N(2)	3.648(19) Å		
Cs(2)- Koord.	Cs(2)–O(5)	3.216(13) Å	Cs(2)–O(6)	3.001(15) Å	Cs(2)–O(7)	3.252(16) Å
	Cs(2)–O(8)	3.069(15) Å	Cs(2)–O(9)	3.176(14) Å	Cs(2)–O(10)	3.067(15) Å



In der Titelverbindung begrenzen die Kronenethermoleküle die koordinative Umgebung des Zinnanions entlang der kristallographischen (010)-Ebene und erniedrigen dadurch die Dimensionalität der Wechselwirkungen, in der die Stannidanionen über Cäsiumatome verbrückt sind. Lediglich Cs(3) verknüpft die Käfigmoleküle zu gewellten, 1-dimensionalen, neutralen

$\text{Cs}[(\text{Cs}@18\text{-Krone-6})_3(\text{NH}_3)_2]\text{Sn}_9$ -Strängen, die der Ausschnitt von Abbildung 92b zeigt. Solchermaßen entlang der kristallographischen *b*-Achse verlaufende Stränge zeigen keine direkte Wechselwirkung untereinander, sodass sie als voneinander isoliert zu betrachten sind (siehe Abbildung 92a). Lässt man die Kationenkomplexe außer Acht, kann dieses Strukturmerkmal als  $\text{CsSn}_9\}^3$ -Stränge beschrieben werden.



**Abbildung 92:** a) Strukturausschnitt aus  $\text{Cs}[(\text{Cs}@18\text{-Krone-6})_3(\text{NH}_3)_2]\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3$  mit Blick entlang der kristallographischen [010]-Richtung.

b) Gedrehter Ausschnitt aus a, der die 1-dimensionalen, neutralen  $\text{Cs}[(\text{Cs}@18\text{-Krone-6})_3(\text{NH}_3)_2]\text{Sn}_9$ -Stränge verdeutlicht, welche entlang der kristallographischen *b*-Achse ausgerichtet sind.

Eine Auflistung literaturbekannter Verbindungen, die das  $\text{Sn}_9^{4-}$ -Anion enthalten (Tabelle 74), zeigt, dass bei Solvation von Cs-Stanniden nur selten das Nonastannid auskristallisiert. Durch Solvation der ternären Phasen  $\text{K}_2\text{Cs}_2\text{Sn}_9$  sowie  $\text{KCs}_2\text{Sn}_9$  ließen sich die Verbindungen  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{Cs}_7(\text{Sn}_9)_2 \cdot 3\text{en}^{[196]}$  und  $[\text{K}@[\text{diaza-18-Krone-6}]]_2\text{Cs}_2\text{Sn}_9 \cdot 2\text{en}^{[197]}$  darstellen. In diesen liegen zweidimensionale Schichten vor. Nun konnte auch aus dem binären Festkörper  $\text{Cs}_4\text{Sn}_9$  das Nonastannid auskristallisiert werden. In diesem sind drei der vier pro Käfiganion vorhandenen Kationen durch 18-Krone-6-Moleküle chelatisiert, woraufhin das vierte Kation für eine Verknüpfung der Stannidcluster zu 1-dimensionalen Strängen sorgt. Selbiges ist auch in vergleichbaren Verbindungen wie  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3\text{KSn}_9^{[198]}$  oder  $[\text{K}_4(18\text{-Krone-6})_3]\text{Sn}_9 \cdot \text{en}^{[199]}$  der Fall.

**Tabelle 74:** Bekannte Strukturen aus Solvationsuntersuchungen binärer und ternärer Stannidphasen in Anwesenheit von chelatisierenden Reagenzien. Teilweise entnommen aus <sup>[85]</sup>.

	Verbindung	Kation-Anion-Netzwerk
$\text{Ge}_9^{4-}$	$[\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt}]_4\text{Sn}_9^{[200]}$	isolierte Anionen
	$[\text{K}@[(12\text{-Krone-4})_2]]_2[\text{K}@12\text{-Krone-4}]\text{Sn}_9 \cdot 4\text{en}^{[201]}$	isolierte $[(\text{K}@12\text{-Krone-4})_2\text{Sn}_9]^{2-}$
	$[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]\text{Cs}_7(\text{Sn}_9)_2 \cdot 3\text{en}^{[202]}$	2-dim. $[\text{Cs}_7(\text{Sn}_9)_2]^-$ -Doppelschichten
	$[\text{K}@[\text{diaza-18-Krone-6}]]_2\text{Cs}_2\text{Sn}_9 \cdot 2\text{en}^{[203]}$	2-dim. $[\text{KCs}_2\text{Sn}_9]^-$ -Schichten
	$[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2\text{K}_2\text{Sn}_9 \cdot 1.5\text{en}^{[204]}$	2-dim. $[\text{K}_4\text{Sn}_9]$ -Schichten
	$[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_2\text{Sn}_9 \cdot 1.5\text{en}^{[205]}$	2-dim. $[\text{Rb}_4\text{Sn}_9]$ -Schichten
	$[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3\text{KSn}_9^{[206]}$	1-dim. $[\text{KSn}_9]^{3-}$ -Stränge
	$[\text{K}_4(18\text{-Krone-6})_3]\text{Sn}_9 \cdot \text{en}^{[207]}$	1-dim. $[\text{K}_4\text{Sn}_9]$ -Stränge
	$[(\text{Rb}@18\text{-Krone-6})(\text{Rb}@[2.2.2]\text{crypt})\text{Rb}_2]\text{Sn}_9 \cdot 5\text{NH}_3^{[85]}$	1-dim. $[\text{Rb}_{2/1}\text{Rb}_{4/2}(\text{Rb}_2[\text{Sn}_9]_2)]^{2-}$ -Doppelstränge
$\text{Ge}_9^{3-}$	<b><math>\text{Cs}[(\text{Cs}@18\text{-Krone-6})_3(\text{NH}_3)_2]\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3</math></b>	1-dim. $[\text{CsSn}_9]^{3-}$ -Stränge
	$[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3\text{Sn}_9 \cdot 0.5\text{en}^{[208]}$	isolierte Anionen
	$[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3\text{Sn}_9 \cdot 1.5\text{en}^{[209]}$	isolierte Anionen



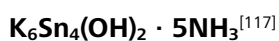
#### 4.4 Neue Zugänge zu bereits bekannten Tetrelidverbindungen

An dieser Stelle seien in Kürze Reaktionen aufgeführt, die im Rahmen dieser Arbeit zu bereits bekannten Verbindungen führten. Dabei wurden jedoch alternative Wege / Edukte eingesetzt.

In sämtlichen Reaktionsansätzen kam flüssiges Ammoniak als Lösungsmittel zum Einsatz.

Die Reaktionen, bei denen Polystannan zum Einsatz kam, wurden bereits in III. 3.8 aufgeführt und diskutiert.

Bei der Reaktion des Chlathrats  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  zu den Zinnspezies  $\text{Sn}_9^{4-}$  und  $\text{Sn}_5^{2-}$  verlassen die Zinnatome vermutlich durch reduktive Prozesse das 3-dimensionale Chlathrat-Gerüst. Eine nennenswerte Löslichkeit dieses Edukts konnte hingegen nicht beobachtet werden.



- Edukte: 1  $\text{H}[\text{SnBu}_2]_n\text{H}$  + 2.7 K



- Edukte: 1  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  + 15 K + 7.5 18-Krone-6 + 7.5 [2.2.2]crypt
- Edukte: 1  $\text{H}[\text{SnBu}_2]_n\text{H}$  + 1.5 K + 1 18-Krone-6 + 1 [2.2.2]crypt
- Edukte: 1  $\text{H}[\text{SnBu}_2]_n\text{H}$  + 1.5 K + 1.5 [2.2.2]crypt



- Edukte: 1  $\text{Sn}_{24}\text{P}_{19.3}\text{I}_8$  + 12 Li

## 4.5 Kurze Zusammenfassung

In diesem Kapitel III. 4 wurden sechs neue Verbindungen vorgestellt, die Tetrelidcluster enthalten –  $Tt_4$ - und  $Tt_9$ -Käfige. Fünf dieser sechs Verbindungen waren durch Solvation binärer oder ternärer Tetrelidfestkörper zugänglich, eine  $(Na[Li(NH_3)_4]_3Sn_4)$  durch direkte Reduktion bzw. durch Umlagerung von Substituenten eines Stannans.

Es bleibt an dieser Stelle dennoch in unverblümter Weise festzuhalten, dass bei einem weiteren (Teil-)Forschungsziel dieser Dissertation lediglich Negativergebnisse erreicht wurden. Sämtliche Bemühungen, in flüssigem Ammoniak gelöste Stannidfestkörper wie beispielsweise  $K_4Sn_9$ ,  $Rb_4Sn_4$ ,  $Rb_4Sn_9$ ,  $Cs_4Sn_4$  oder  $Cs_4Sn_9$  mit Übergangsmetallkomplexen (in Gegenwart von Chelatreakagenzien) zur Reaktion zu bringen, erzielten keine funktionalisieren oder gar endohedralen, neuartigen Anionen. Nichtsdestotrotz sollten aus diesen Beobachtungen Erkenntnisse gezogen werden, die auch und gerade angesichts bereits erfolgreicher, vergleichbarer Vorhaben wie  $Rb_8[(Ni(CO)_2]_2(\mu-Si_9)_2] \cdot 16NH_3$  (Abschnitt III. 4.3.1) oder jener von *Scharfe*, der die Darstellung endohedraler  $[Cu@Sn_9]^{3-}$ -Spezies in flüssigem Ammoniak gelang<sup>[210]</sup> – für daran anschließende Untersuchungen richtungsweisend sein könnten:

- **Quantität:** Umso mehr Ansätze, desto höher die Erfolgchancen, die für eine erfolgreiche Reaktion und Kristallisation korrekten Bedingungen (Stöchiometrie, „Temperaturprogramm“, Lagerdauer) zu treffen. Dies zeichnete vermutlich für die Darstellung der beiden Nickel-Silicid-Solvate  $Rb_8[(Ni(CO)_2]_2(\mu-Si_9)_2] \cdot 16NH_3$  und  $[Rb@18-Krone-6]_2[K@18-Krone-6]_2Rb_4[(Ni(CO)_2]_2(\mu-Si_9)_2] \cdot 22NH_3$ <sup>[32]</sup> verantwortlich. Zwar wurde auch im Rahmen der Stannid-Übergangsmetallkomplex-Systeme eine Vielzahl an Ansätzen untersucht, im Vergleich zu den analogen Explorationen an Silicid-Übergangsmetallkomplex-Systemen jedoch möglicherweise zu wenig.
- **Art der ÜM-Komplexe:** Hier zeigt sich, dass nur eine breite Exploration zu geeigneten Übergangsmetallkomplexen führen kann. Grundlegende Eignung zeigen Metallkomplexe mit der Oxidationszahl 0. Für Stannide war dies beispielsweise Mesitylkupfer.<sup>[210]</sup> Dieser Faktor zeichnet vermutlich am wenigsten für die Negativergebnisse im Rahmen dieser Dissertation verantwortlich, da eine Vielzahl von ÜM-Komplexen mit der Oxidationszahl = 0 eingesetzt werden konnten.
- **Konzentration:** Dies stellt einen womöglich entscheidenden Faktor auf dem Weg zu funktionalisierten Tetreliden dar. *Scharfe* setzte beispielsweise sehr hohe Konzentrationen an hochreinen, in Tantallampullen synthetisierten Festkörpern ein.<sup>[210]</sup> In dieser Arbeit wurden ungleich niedrigere Konzentrationen sowie weniger reine Festkörper verwendet.
- **Temperatur:** Wie bereits weiter oben angesprochen (III. 4.3.1), könnte das Temperaturregime hinsichtlich der Stabilität der in Lösung vorliegenden Art der Tetrelidcluster eine Rolle spielen. Zudem wirkt sich die Temperatur auf die Kristallisationsgeschwindigkeit aus. Dieser Faktor könnte ebenfalls von entscheidender Bedeutung sein und bedarf der genaueren Untersuchung.

## 5 Ein Tritellurid-Ammoniakat

### 5.1 Einführung

Bereits 1900 erforschte *Hugot* die Reaktion von Natrium mit Tellur in flüssigem Ammoniak,<sup>[211]</sup> woraufhin *Kraus* 1922 die Existenz von  $\text{Te}^{2-}$ - und  $\text{Te}_4^{2-}$ -Anionen in derartigen Lösungen vorschlug.<sup>[212]</sup> Bestätigt wurde dies neun Jahre später, als *Zintl*, *Goubeau* und *Dullenkopf* in ihren Untersuchungen zudem die Existenz des  $\text{Te}_2^{2-}$ - wie auch die des  $\text{Te}_3^{2-}$ -Ions verifizierten.<sup>[213]</sup> Dieses hantelförmige Ditellurid wurde viele Jahre später in der binären Phase  $\text{MgTe}_2$  dargestellt.<sup>[214]</sup> *Brandl* konnte das  $\text{Te}_2^{2-}$ -Anion auch als Ammoniakat in  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$  synthetisieren.<sup>[215]</sup>

Desweiteren gelang mit  $(\text{Na}@[2.2.2]\text{crypt})_2\text{Te}_4$ <sup>[216]</sup> die Charakterisierung einer Verbindung mit  $\text{Te}_4^{2-}$ -Ketten. Auch in diesem Fall besteht die kationische Komponente wie in  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$  aus einem „organischen“ Kationenkomplex.

Das erste röntgenographisch charakterisierte Tritelluriddianion  $\text{Te}_3^{2-}$  wurde von *Corbett* 1977 mit der aus  $\text{K}_2\text{Te}$ , [2.2.2]-Cryptand sowie eines Überschusses Tellur in Ethylendiamin dargestellten Verbindung  $(\text{K}@[2.2.2]\text{crypt})_2\text{Te}_3 \cdot n$  publiziert.<sup>[217]</sup> *Eisenmann* konnte durch direkte Synthese aus den Elementen erstmals  $\text{Te}_3^{2-}$  im Festkörper  $\text{K}_2\text{Te}_3$ <sup>[218]</sup> erhalten und charakterisieren. Sie zeigte damit auch, dass die Existenz von  $\text{Te}_3^{2-}$  Anionen nicht zwingend mit chelatisierten Gegenionen einher gehen muss. Seither sind einige weitere, das Tritelluriddianion enthaltende Verbindungen dargestellt worden (Tabelle 77). Ferner konnte auf dem Gebiet der Polytelluridkomplexchemie  $[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Te}_3] \cdot 0.5\text{en}$  über den Weg einer elektrochemischen Methode dargestellt werden.<sup>[219]</sup>

Dass die Existenz des Tritelluriddianions  $\text{Te}_3^{2-}$  nicht nur auf Festkörper und en-Solvate beschränkt ist, sondern ebenso in Ammoniakatverbindungen stabilisiert werden kann, soll im Folgenden gezeigt werden.

## 5.2 [K@18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> · 2NH<sub>3</sub>

### 5.2.1 Durchführung

In ein *Schlenk*-Reaktionsgefäß wurden 0.10 g (0.080 mmol) der ternären Phase K<sub>6</sub>Sn<sub>2</sub>Te<sub>6</sub>, 0.063 g (0.24 mmol) 18-Krone-6 sowie 0.028 g (0.080 mmol) Ph<sub>2</sub>SnCl<sub>2</sub> gegeben. Nach wenigen Stunden Lagerung bei –75 °C war eine Rotfärbung der Reaktionsmischung zu beobachten. Innerhalb von zwei Monaten wuchsen rot-schwarze Kristalle an der Glaswand.

### 5.2.2 Röntgenographische Charakterisierung

Diese äußerlich beobachtbaren Kristalle stellten sich im Perfluoropolyetheröl als Ansammlung vieler stark verwachsener, kleinerer Kristalle heraus. Sie erwiesen sich als sehr temperatur- sowie luftempfindlich, was sich in rascher Gasbildung sowie Verfärbung innerhalb weniger Minuten äußerte. Daher wurde versucht, so schnell wie möglich einen geeigneten Kristall für die Röntgenstrukturuntersuchungen zu präparieren. Ein rotes, dünnes, gering transparent erscheinendes Plättchen wurde schließlich auf dem Goniometerkopf justiert.

Die Struktur der Verbindung [K@18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> · 2NH<sub>3</sub> wurde unter Zuhilfenahme direkter Methoden in der monoklinen Raumgruppe *P*2<sub>1</sub>/*c* gelöst. Nachdem sämtliche Nichtwasserstoffatome anisotrop verfeinert wurden, erfolgte die geometrische Konstruktion der H-Atome der Kronenethermoleküle mittels geeigneten Reitermodells (HFIX). Die Wasserstoffatome der sechs Ammoniakmoleküle konnten durch Differenzfouriersynthese ermittelt und verfeinert werden, einzig für N(6) konnten lediglich zwei der drei Wasserstoffatome ermittelt werden.

Unter der Verwendung der Programme X-RED/X-SHAPE<sup>[39]</sup> erfolgte eine numerische Absorptionskorrektur des Datensatzes. Abschließend wurde mit Hilfe des Programms PLATON die Symmetrie überprüft (ADDSYM) und auf das Vorhandensein von Wasserstoffbrücken getestet (CALC HBOND).

In Tabelle 75 sind die Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von [K@18-Krone-6(NH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>Te<sub>3</sub> · 2NH<sub>3</sub> aufgeführt.

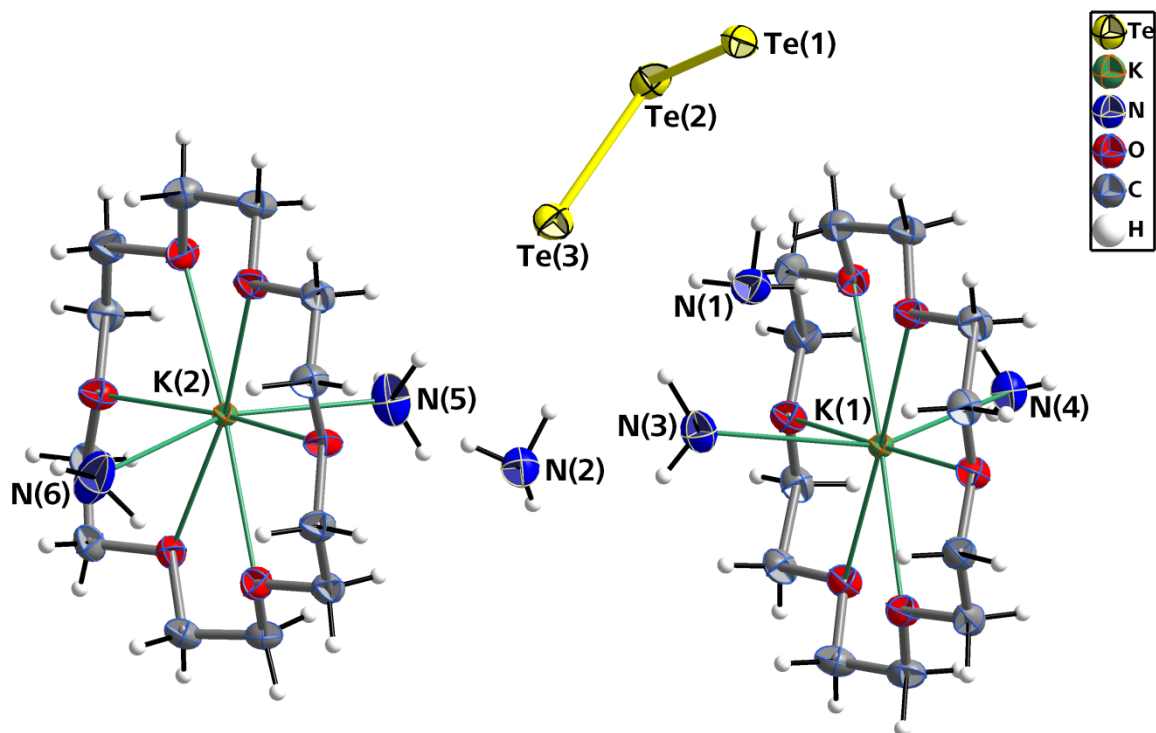
---

**Tabelle 75:** Daten zur röntgenographischen Charakterisierung von  $[\text{K@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ .

Summenformel	$\text{H}_{66}\text{K}_2\text{C}_{24}\text{N}_6\text{O}_{12}\text{Te}_3$
Formelmasse $[\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}]$	1091.81
Kristallfarbe, Kristallform	rot-transparent, Plättchen
Kristallsystem	monoklin
Raumgruppe	$P2_1/c$ (Nr. 14)
$Z$	4
$\mu$ $[\text{mm}^{-1}]$	2.19
$\rho_{\text{calc}}$ $[\text{mg}/\text{m}^3]$	1.625
$a$ $[\text{\AA}]$	15.791(3)
$b$ $[\text{\AA}]$	13.500(3)
$c$ $[\text{\AA}]$	21.347(4)
$\beta$ $[\text{\circ}]$	101.62(3)
$V$ $[\text{\AA}^3]$	4457.5(6)
Röntgenquelle	$\text{MoK}_\alpha$ (graphitmonochromatisiert)
Wellenlänge $[\text{\AA}]$	0.71073
Detektorabstand $[\text{mm}]$	65.0
$\varphi$ -Inkrement $[\text{\circ}]$	0.9
$T$ $[\text{K}]$	123(2)
$F(000)$	2164
$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.5572, 0.7677
gemessene Reflexe	43053
unabhängige Reflexe	9063
Reflexe mit $I > 2\sigma(I)$	5999
$R_{\text{int}}$	0.087
$\theta$ -Bereich $[\text{\circ}]$ / Completeness	2.0 – 26.6 / 0.970
$R_1, wR_2$ (alle Reflexe)	0.0643, 0.0752
$R_1, wR_2$ ( $F^2 > 2\sigma(F^2)$ )	0.0352, 0.0695
Goof	0.848
Parameter / Restraints	465 / 0
Restelektronendichte $[\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}]$	1.13 / –0.42

### 5.2.3 Strukturbeschreibung

Die Elementarzelle der Verbindung setzt sich aus einem vierfachen Satz der asymmetrischen Einheit zusammen, die wiederum aus zwei Kaliumatomen, drei Telluratomen, sechs Ammoniakmolekülen sowie zwei Kronenethermolekülen besteht. Sämtliche Atome liegen auf allgemeinen Lagen ( $4e$ ) der Raumgruppe  $P 2_1/c$ . Der asymmetrischen Einheit entspricht zugleich die gewählte Formeleinheit  $[K@18\text{-Krone-}6(\text{NH}_3)_2]_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ , welche in Abbildung 93 dargestellt ist.



**Abbildung 93:** Asymmetrische Einheit der Verbindung  $[K@18\text{-Krone-}6(\text{NH}_3)_2]_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ . Schwingungsellipsoide in ORTEP-Darstellung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

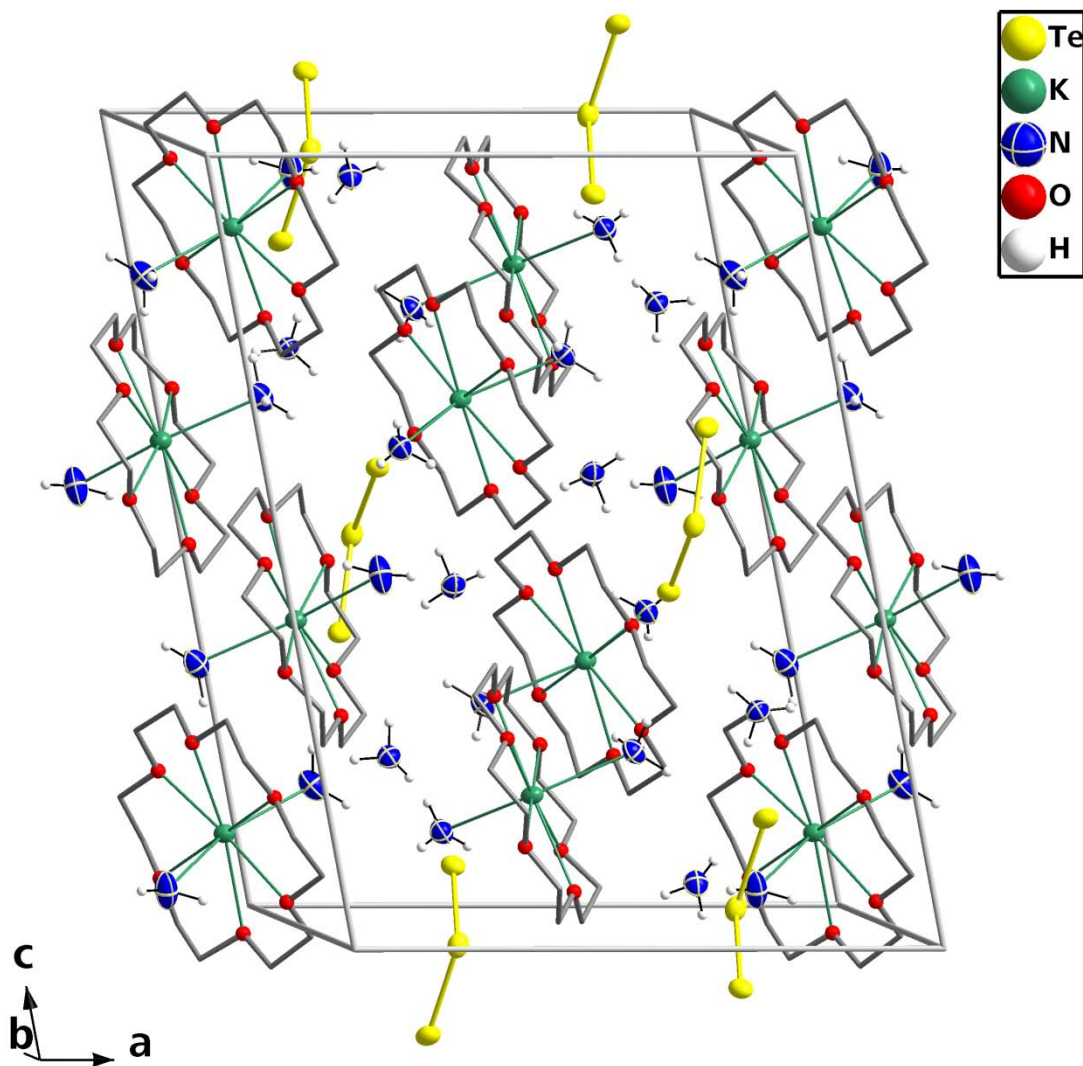
**Tabelle 76:** Ausgewählte Abstände und Winkel:

<b>Te(1)–Te(2)</b>	2.7650(7) Å	<b>Te(2)–Te(3)</b>	2.7660(8) Å	<b>K(1)–N(3)</b>	2.952(4) Å
<b>K(1)–N(4)</b>	2.997(5) Å	<b>K(2)–N(5)</b>	2.876(5) Å	<b>K(2)–N(6)</b>	2.877(5) Å
<b>K(1)–O(1)</b>	2.826(3) Å	<b>K(1)–O(2)</b>	2.776(3) Å	<b>K(1)–O(3)</b>	2.844(3) Å
<b>K(1)–O(4)</b>	2.819(3) Å	<b>K(1)–O(5)</b>	2.800(3) Å	<b>K(1)–O(6)</b>	2.842(3) Å
<b>K(2)–O(7)</b>	2.080(3) Å	<b>K(2)–O(8)</b>	2.875(3) Å	<b>K(2)–O(9)</b>	2.855(3) Å
<b>K(2)–O(10)</b>	2.834(3) Å	<b>K(2)–O(11)</b>	2.835(3) Å	<b>K(2)–O(12)</b>	2.769(3) Å
<b>Te(1)–Te(2)–Te(3)</b>		110.40(2)°	<b>N(3)–K(1)–N(4)</b> 138.8(1)°		
<b>N(5)–K(1)–N(5)</b>		157.1(2)°			

Die anionische Komponente der Verbindung stellt die gewinkelte Tellurdreierkette dar, die einen Bindungswinkel  $\text{Te}(1)\text{--Te}(2)\text{--Te}(3)$  von  $110.40(2)^\circ$  besitzt. Vergleicht man die  $\text{Te}\text{--Te}$ -Abstände von  $2.7650(7)$  und  $2.7660(8)$  Å mit denen im Festkörper  $\text{K}_2\text{Te}_3$ <sup>[218]</sup> ( $2.802$  und  $2.805$  Å), fällt die nicht unerhebliche gemittelte Divergenz von  $0.038$  Å auf. Mögliche Erklärungsansätze für diese Beobachtung werden in III 5.3 diskutiert. Das Polytellurid weist eine zweifach negative Ladung auf, die die Gegenladung zu den beiden  $\text{K}^+$ -Kationen bilden. Laut dem *Zintl-Klemm-Busmann*-Konzept sowie der darauf aufbauenden (8–N)-Regel<sup>[220]</sup> konzentriert sich diese negative Ladung (unter der

Annahme von lokalisierten Bindungen) auf die endständigen Telluratome mit jeweils einer einfachen Formalladung. Das resultierende  $\text{Te}_3^{2-}$ -Anion ist damit isolelektronisch sowie isostrukturell zum Polyiodidkation  $\text{I}_3^+$ .<sup>[221]</sup>

Die beiden symmetrisch unabhängigen kationischen Baueinheiten  $[\text{K}(\text{@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2)]^+$  bestehen jeweils aus einem von einem Kronenethermolekül chelatisierten  $\text{K}^+$ -Kation, welche wiederum von zwei  $\text{NH}_3$ -Molekülen im Abstand von 2.876(5) - 2.997(5) Å koordiniert sind (Abbildung 93. Bei K(1) beträgt die Auslenkung aus der Kronenetherebene 0.057(1) Å; indes ist die Auslenkung bei K(2) mit 0.242(1) Å etwas größer.

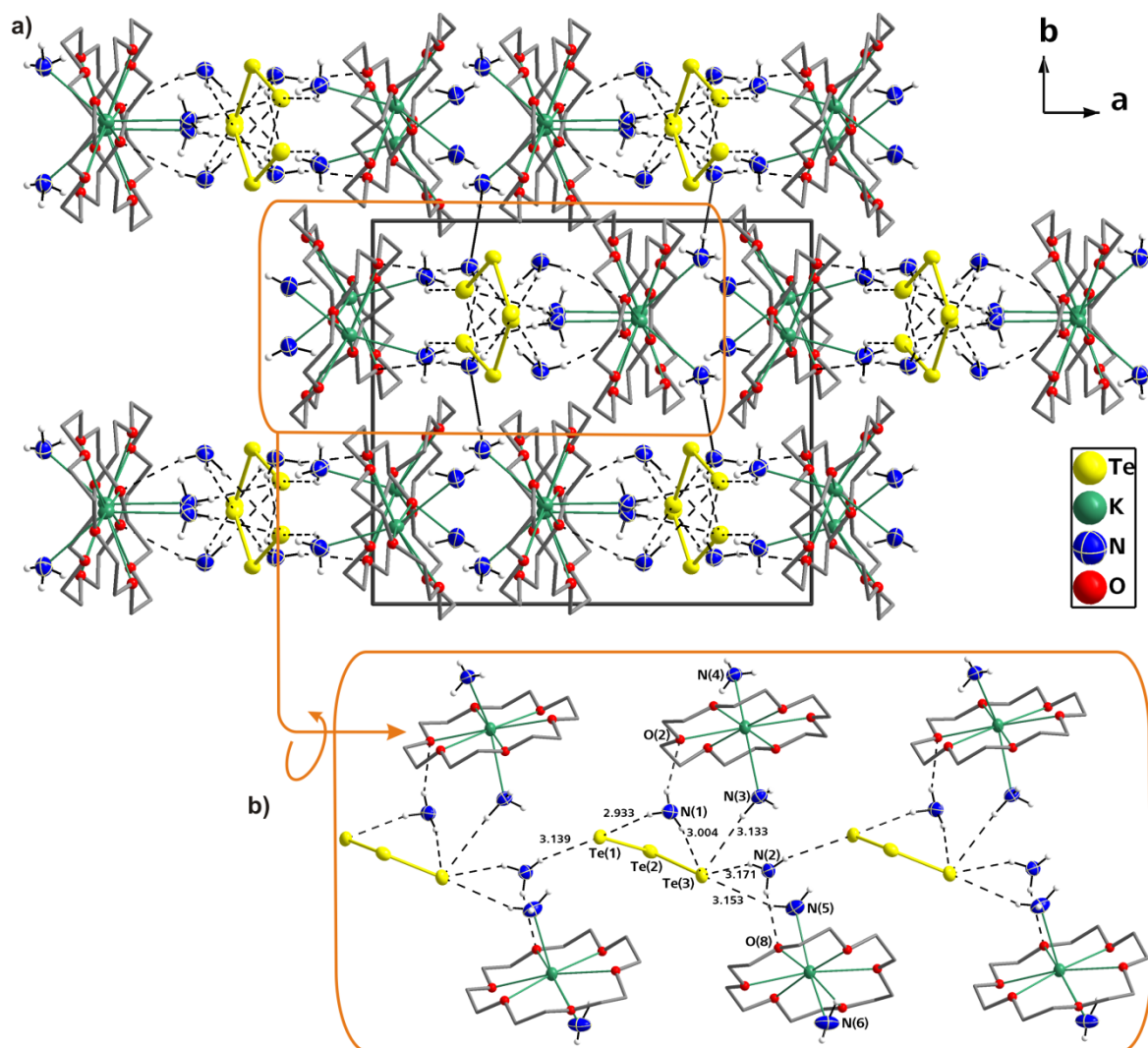


**Abbildung 94:** Die Elementarzelle der Verbindung  $[\text{K@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  zeigt  $\text{Te}_3^{2-}$ -Ketten, die scheinbar isoliert vorliegen.

[18-Krone-6]-Moleküle: C-Atome in vereinfachter „Strich“-Schreibweise, O-Atome ohne Schwingungsellipsoide und Wasserstoffatome nicht dargestellt. Restliche Atome in Ellipsoid-Darstellung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.

Die in Abbildung 94 gezeigte Elementarzelle lässt den kristallinen Aufbau der Verbindung  $[\text{K@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  erahnen. Die gewinkelten Tritelluridketten  $\text{Te}_3^{2-}$  liegen scheinbar isoliert vor. Es konnten keine starken Wechselwirkungen zwischen einem N-Atom als Protonendonator und einem Te-Atom als Protonenakzeptor ermittelt werden, die die Summe der Van-der-Waals-Radien von Tellur (206 pm) und Stickstoff (155 pm) unterschreiten. Demzufolge werden keine  $\text{Te} \cdots \text{H}-\text{N}$ -Wasserstoffbrücken postuliert.

Gleichwohl ist eine gewisse Ion-Dipol-Wechselwirkung bzw. disperse Wechselwirkung der terminalen, mit negativer Formalladung versehenen Te-Atomen mit benachbarten  $\text{NH}_3$ -Molekülen nicht auszuschließen. In Abbildung 95b sind solche geringfügigen Wechselwirkungen veranschaulicht. Die hieraus entstehenden Baueinheiten enthalten über  $\text{NH}_3$ -Moleküle verknüpfte, gewinkelte Tritelluridketten, die jeweils schwach an einen Kationenkomplex koordinieren. Auf diese Weise werden eindimensional-unendliche  $[\text{Te}_3\text{NH}_3]^{2-}[\text{18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]^{+}_2(\text{NH}_3)$ -Stränge ausgebildet, die entlang der kristallographischen  $c$ -Achse verlaufen (Abbildung 95a). Zudem können die drei Wasserstoffbrücken  $\text{N}(1)\text{--H}(1\text{E})\cdots\text{O}(2)$  ( $\text{H}\cdots\text{A} = 2.48 \text{ \AA}$ ,  $\text{D}\cdots\text{A} = 3.2846 \text{ \AA}$ ,  $\alpha(\text{D--H--A}) = 156^\circ$ ),  $\text{N}(2)\text{--H}(2\text{C})\cdots\text{O}(8)$  ( $\text{H}\cdots\text{A} = 2.41 \text{ \AA}$ ,  $\text{D}\cdots\text{A} = 3.2601 \text{ \AA}$ ,  $\alpha(\text{D--H--A}) = 156^\circ$ ) und  $\text{N}(4)\text{--H}(4\text{E})\cdots\text{N}(2)$  ( $\text{H}\cdots\text{A} = 2.50 \text{ \AA}$ ,  $\text{D}\cdots\text{A} = 3.5071 \text{ \AA}$ ,  $\alpha(\text{D--H--A}) = 162^\circ$ ) aufgefunden werden.



**Abbildung 95:** a) Packung der durch schwache Ion-Dipol-Wechselwirkungen gebildeten

$[\text{Te}_3\text{NH}_3]^{2-}[\text{18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]^{+}_2(\text{NH}_3)$ -Stränge, die entlang der kristallographischen  $c$ -Achse verlaufen  
b) zeigt einen Ausschnitt der Verbindung  $[\text{K@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ . Geringe Ion-Dipol Wechselwirkungen zwischen  $\text{Te}$ - und  $\text{H}$ -Atomen sowie  $\text{N}\cdots\text{H}\cdots\text{N}$ -Wasserstoffbrücken mit gestrichelten Linien dargestellt.  $\text{Te}\cdots\text{H}$ -Abstände in Å.

[18-Krone-6]-Moleküle: C-Atome in vereinfachter „Strich“-Schreibweise, O-Atome ohne Schwingungsellipsoide und Wasserstoffatome nicht dargestellt. Restliche Atome in Ellipsoid-Darstellung mit 50 % Aufenthaltswahrscheinlichkeit.



### 5.3 Diskussion

Mit der Darstellung von  $[\text{K@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  gelang die Charakterisierung des ersten Tritellurid-Ammoniakats. Nachdem mit  $[\text{Rb@18-Krone-6}]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ <sup>[215]</sup> bereits eine Telluridhantel als Ammoniakat dargestellt wurde, konnte das Anion nun um ein Telluratom verlängert werden. Auf welchem Wege die gewinkelte Te-Dreierkette  $\text{Te}_3^{2-}$  hierbei aus dem Tellur enthaltenden *Zintl*-Ion  $\text{Sn}_2\text{Te}_6^{6-}$  entstand, bleibt unklar. Von einem derartigen Zugang wurde bisher nicht berichtet. Der Großteil der bekannten Verbindungen, die das  $\text{Te}_3^{2-}$ -Anion enthalten, konnte direkt aus den Elementen oder durch reduktive Umsetzung von Tellur enthaltenden Festkörpern erhalten werden (vgl. 5.1).

Vergleicht man das  $\text{Te}_3^{2-}$ -Anion mit dem höher reduzierten  $\text{Te}_2^{2-}$  (z.B. in  $[\text{Rb@18-Krone-6}]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3$ <sup>[215]</sup> oder in  $[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Te}_2$ <sup>[225]</sup>), beobachtet man kürzere Te–Te-Bindungen im Tritellurid (vgl. Tabelle 77). Als mögliche Erklärung hierfür lässt sich die höhere Ladungskonzentration in der Ditelluridhantel mit der daraus folgenden stärkeren Coulombabstoßung anführen.

Bei der Gegenüberstellung einiger der bislang bekannten Verbindungen mit Tritelluridketten scheint ebenso die Betrachtung der Te–Te-Abstände vielversprechend zu sein, sind diese doch sehr ungleich groß (Tabelle 77). Während bei  $\text{K}_2\text{Te}_3$ <sup>[218]</sup> Te–Te-Abstände von 2.802 und 2.805 Å beobachtet werden, weisen jene im  $(\text{K@[2.2.2]crypt})_2\text{Te}_3 \cdot \text{en}$ <sup>[217]</sup> mit 2.692(5) und 2.720(4) Å vergleichsweise geringe Abstände auf. Die Titelverbindung reiht sich hingegen mit 2.7650(7) und 2.7660(8) Å im Mittelfeld ein. Bei näherer Betrachtung der Anionenkoordination der jeweiligen Verbindung kann ein Trend geschlussfolgert werden: Umso isolierter die  $\text{Te}_3^{2-}$ -Anionen hinsichtlich ihrer Koordination durch naheliegende Atome und Moleküle im Kristall vorliegen, desto kürzer werden (tendenziell) die Te–Te-Abstände. Dieser Zusammenhang zwischen der Länge der Te–Te-Bindungen und der Größe der Koordinationssphäre der Polytelluride bestätigt sich insbesondere in der Tatsache, dass die Verbindungen mit den längsten inneranionischen Abständen solche mit nicht-komplexierten Kationen  $\text{K}^+$ ,  $\text{Rb}^+$ ,  $\text{Cs}^+$ ,  $\text{Ba}^{2+}$  sind.  $[\text{K@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  weist von jenen Verbindungen, die mit organischen Molekülen chelatisierte Kationen besitzen, den größten gemittelten Tellur–Tellur-Abstand auf, was wiederum für die in der Titelverbindung vermuteten schwachen Ion-Dipol-Wechselwirkungen spricht.

Die innerhalb der gewinkelten Tritelluride ermittelten Bindungswinkel folgen dagegen keiner ersichtlichen Tendenz und variieren uneinheitlich von 100.06° in  $\text{Cs}_2\text{Te}_3$ <sup>[223]</sup> bis 113.1(2)° in  $(\text{K@[2.2.2]crypt})_2\text{Te}_3 \cdot \text{en}$ .<sup>[217]</sup>

Im Vergleich zu  $\text{Ba}(\text{en})_4.5]\text{Te}_3$ <sup>[222]</sup> oder  $(\text{K@[2.2.2]crypt})_2\text{Te}_3 \cdot \text{en}$ ,<sup>[217]</sup> wo die Te–Te-Abstände innerhalb desselben Anions stark variieren, sind jene in der Titelverbindung nahezu identisch. Diese Abweichung des  $\text{Te}_3^{2-}$ -Anions von  $\text{C}_{2v}$  Symmetrie bei den beiden erst genannten Verbindungen rührt von ionischer Wechselwirkung bzw. einer Wasserstoffbrücke zwischen einem der beiden endständigen Telluratome mit einem Kation bzw. einem en-Molekül. Solche „einseitige“ Koordination des Polytellurids ist in  $[\text{K@18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{NH}_3$  demnach auszuschließen.

**Tabelle 77:** Vergleich verschiedener, das  $\text{Te}_3^{2-}$ -Anion enthaltender Verbindungen hinsichtlich der Te–Te-Abstände, des Abstandes Te–nächste Atome sowie der auftretenden Anionenteilstruktur. Die im oberen Teil der Tabelle aufgeführten Verbindungen sind nach zunehmender (gemittelter) Te–Te-Bindungslänge geordnet. Ist in einer Verbindung ein zweites kristallographisch unabhängiges Polytellurid-Anion vorhanden, so werden dessen Werte in kursiver Schrift angegeben. Im unteren Teil der Tabelle sind drei Verbindungen bzw. ein Element aufgeführt, die der besseren Einordnung der übrigen Verbindungen dienen sollen.

Verbindung	Te–Te- Abstände	Abstand Te–Anion – nächste Atome	Anionen-Koordination / -Teilstruktur
$(\text{K}@\text{[2.2.2]crypt})_2\text{Te}_3 \cdot \text{en}^{[217]}$	2.692(5), 2.720(4)	3.46(6) (N-Atome von en)	quasi-isoliertes $\text{Te}_3^{2-}$ -Anion; ein endständiges Te-Atom bildet Wasserstoffbrücke zu en-Molekül aus
$[\text{Zn}(\text{en})_3][\text{Te}_3] \cdot 0.5\text{en}^{[219]}$	2.708(1), 2.720(1)	3.68(1) (N-Atom von en)	isoliertes $\text{Te}_3^{2-}$ -Anion
$[\text{Ba}(\text{en})_{4.5}]\text{Te}_3^{[222]}$	2.721, 2.724; 2.705, 2.731	4.904 (Ba-Atom)	isolierte $\text{Te}_3^{2-}$ -Anionen
$[\text{Ba}(\text{en})_3]\text{Te}_3^{[222]}$	2.739, 2.785	3.605–3.916 (Ba-Atome)	ein endständiges Te-Atom koordiniert an zwei $\text{Ba}^{2+}$
$[\text{K}@\text{18-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{NH}_3$	2.7650(7), 2.7660(8)	2.933–3.171 (H-Atome von $\text{NH}_3$ )	quasi-isoliertes $\text{Te}_3^{2-}$ -Anion; mit sehr schwachen Ion-Dipol- Wechselwirkungen
$\text{Cs}_2\text{Te}_3^{[223]}$	2.770(1) (2x)	3.729(2) (Te-Atom); 3.788(2)–4.109(2) (Cs-Atome)	2-dimensionales, gewelltes Anionen- Teilgerüst aus $\text{Te}_3^{2-}$ -Anionen, separiert von $\text{Cs}^+$ -Kationen
$\text{BaTe}_3^{[224]}$	2.775(4) (2x)	3.623(4), 3.728(4) (Te-Atome); 3.587(3)–3.999(1) (Ba-Atome)	3-dimensionales Anionen-Teilgerüst aus $\text{Te}_3^{2-}$ -Anionen umgeben von $\text{Ba}^{2+}$ -Kationen
$\text{Rb}_2\text{Te}_3^{[223]}$	2.802(3), 2.797(3)	3.667(4)–3.843(3) (Te-Atome); 3.625(3)–3.986(3) (Rb-Atome)	2-dimensional-planares Anionen- Teilgerüst aus $\text{Te}_3^{2-}$ -Anionen, separiert von $\text{Rb}^+$ -Kationen
$\text{K}_2\text{Te}_3^{[218]}$	2.802, 2.805	3.579–3.753 (Te-Atome); 3.495–4.006 (K-Atome)	2-dimensional-planares Anionen- Teilgerüst aus $\text{Te}_3^{2-}$ -Anionen, separiert von $\text{K}^+$ -Kationen
$[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]\text{Te}_2^{[225]}$	2.770(1)	3.890(4) (N-Atom von $\text{NH}_3$ )	isolierte $\text{Te}_2^{2-}$ -Hantel
$[\text{Rb}(18\text{-Krone-6})]_2\text{Te}_2 \cdot 7\text{NH}_3^{[215]}$	2.7942(7)	3.7388(9)– 3.8359(9) (Rb-Atome)	$\text{Te}_2^{2-}$ -Hantel $\eta^2$ -artig von zwei Rb- Kationen koordiniert
$\text{Te}_{\text{elementar}}^{[226]}$	2.835(2)	2.835(2), 3.495(3) (Te-Atome)	verzerrt oktaedrische Te-Umgebung jedes Te-Atoms

## IV Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurden die Ergebnisse von drei thematisch mehr oder weniger voneinander abgegrenzten Forschungsfragen präsentiert (Kapitel III. 2, III. 3 und III. 4). Allen gemein ist ihre Ansiedelung in der Untersuchung von anionischen Clustern der vierten Hauptgruppe sowie die weitestgehend identischen präparativen und analytischen Methoden (vgl. Kapitel II).

Durch Solvation der binären Alkalimetallacetylide  $A'_2C_2$  (mit  $A' = K-Cs$ ) in flüssigem Ammoniak konnten die ersten „binären“ Solvate  $K_2C_2 \cdot 2NH_3$ ,  $Rb_2C_2 \cdot 2NH_3$  und  $Cs_2C_2 \cdot 7NH_3$  dargestellt werden. Damit existieren erstmals Einkristallstrukturuntersuchungen von Alkalimetallacetylidien. Doch viel bedeutsamer sind zweierlei daraus zu ziehende Schlussfolgerungen: Erstens konnte die hochgeladene  $C_2^{2-}$ -Hantel erstmals in Lösung gebracht werden. In flüssigem Ammoniak ist sie offensichtlich in ausreichendem Maße solvatisiert und damit stabilisiert, um die oben genannten Solvate zu bilden. Zweitens liegt die Vermutung nahe, dass das Acetylenmolekül  $C_2H_2$ , das Hydrogenacetylidion  $C_2H^-$  und das Acetylidion  $C_2^{2-}$  in flüssigem Ammoniak im Gleichgewicht stehen. Letzteres Postulat wird in starker Weise durch die Synthese von  $[Li(NH_3)_4]C_2H$  aus  $Li_2C_2$  gestützt. Desweiteren konnte  $[Cs@18\text{-Krone-6}(NH_3)_4]C_2H$  aus  $Cs_2C_2$  unter Beigabe von 18-Krone-6 erhalten werden, in welchem die Hydrogenacetylidionen – wie in  $[Li(NH_3)_4]C_2H$  – keine direkten Metall-Kontakte ausbilden, was bisher noch nicht beobachtet wurde. Die Ergebnisse dieser ersten, grundlegenden Untersuchungen des Systems  $A'_2C_2/NH_3(l)$  könnten eine neuartige Acetylidchemie in Lösung eröffnen.

Desweiteren werden im selben Kapitel III. 2 solche Verbindungen vorgestellt, die entweder bei Solvation von binären Alkalimetallacetylidien in flüssigem Ammoniak oder bei der *in situ*-Generierung von Hydrogenacetylidien  $A'C_2H$  (mit  $A' = Li-Cs$ ) im selben Lösungsmittel als kristalline Produkt detektiert werden konnten. Im Einzelnen handelt es sich dabei um  $H_2C=CH-(O-CH_2CH_2)_5-O-CH=CH_2$ ,  $Na@[(O-C_2H_4)-N-(C_2H_4-O-C_2H_4-O-C_2H_4)_2-N-(C_2H_4-O-CH=CH_2)] \cdot 2NH_3$ ,  $\{[A@N(-C_2H_4-O)(-C_2H_4-O-C_2H_4-O)_2]A_2\}_2 \cdot 16NH_3$  mit  $A = K, Rb$  sowie um  $[Rb@18\text{-Krone-6}]H_2C=CHO \cdot 2NH_3$ . Sie alle belegen eine gewisse Neigung einer der drei gelösten Acetylenspezies – vermutlich  $C_2H^-$  – zu einer nukleophilen Addition in flüssigem Ammoniak (neben weiteren Reaktionsschritten, die jedoch nicht nachvollzogen werden können). Darüber hinaus konnte das Cokristallisat  $[18\text{-Krone-6}(NH_3)_2]C_2H_2$  erhalten werden.

Kapitel III. 3 widmet sich organylierten Stanniden (und einem organylierten Plumbid). Die Zugangswege waren dabei entweder die direkte Reduktion von Dialkylpolystannanen, die zuvor dargestellt wurden, oder die Wurtzkupplung von monomeren Diorganozinnchloriden. Der erstgenannte Weg führte zu erstmals beobachteten butylsubstituierten Stannidketten in den Verbindungen  $[Na@12\text{-Krone-4}]_2Sn_3Bu_6$ ,  $\{[K(18\text{-Krone-6})]_2(18\text{-Krone-6})\}(Sn_4Bu_8) \cdot 5NH_3$  und  $[K@2.2.2]crypt_2Sn_4Bu_8$ . Über die zweite, bereits durch Wiesler explorierte Variante ließ sich das bekannte Tetraphenyldistannid in den Verbindungen  $[K@2.2.2]crypt_2Sn_2Ph_4$ ,  $\{[Rb@18\text{-Krone-6}]_2(NH_3)_7\}Sn_2Ph_4 \cdot 2NH_3$  und  $[Cs@2.2.2]crypt_2Sn_2Ph_4 \cdot NH_3$  verwirklichen.

Ein interessanter Oxostannidcluster entstand durch Einsatz von  $Sn_2Ph_6$ , Kalium und 18-Krone-6, was zu  $[(K@18\text{-Krone-6})_2(NH_3)_5][18\text{-Krone-6}(NH_3)]\{K_2[(SnPh_2)_4O_6]\}_2 \cdot 14NH_3$  führte. Überdies verifizierten die Alkalimetall-[2.2.2]crypt-Salze des Diphenylhydrogenmonostannids  $SnHPh_2^-$  –  $[Na@2.2.2]crypt[SnHPh_2]$  und  $[K@2.2.2]crypt[SnHPh_2]$  – das in früheren Veröffentlichungen bereits auf Basis von NMR-Untersuchungen postulierte Vorhandensein dieses Anions in ammoniakalischen Alkalimetall/ $R_2SnCl_2$ -Lösungen. Den Abschluss des Kapitels III. 3 bildet schließlich  $[K@18\text{-Krone-6}]$

$\text{PbPh}_3$ , welches durch reduktive Spaltung von  $\text{Pb}_2\text{Ph}_6$  mit Kalium in Anwesenheit von 18-Krone-6 synthetisiert werden konnte.

Kapitel III. 4 wartet mit Ergebnissen aus der Solvolyse von binären und ternären Alkalimetall-Tetrelid-Verbindungen in flüssigem Ammoniak auf. Dabei wurden zum Teil Übergangsmetallkomplexe mit dem Ziel eingesetzt, die Tetrelidcluster zu funktionalisieren. Während manche dieser Ergebnisse – im Einzelnen sind dies  $[\text{K}@[2.2.2]\text{crypt}]_3(\text{PPh}_3)\text{Ge}_9 \cdot 5\text{NH}_3$  und  $\text{Cs}[(\text{Cs}@18\text{-Krone-6})_3(\text{NH}_3)_2]\text{Sn}_9 \cdot \text{NH}_3$  – die jeweils breiten Palletten bereits bekannter, vergleichbarer Verbindungen erweitern, so liefert manch andere interessante Erkenntnisse.

So erklärt das aus  $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$  erhaltene, ternäre  $\text{K}_3(\text{K}_{0.62}\text{Rb}_{0.38})\text{Si}_4$  eine von *Joseph* angestellte Beobachtung bei der Untersuchung derselben Eduktphase. Aus der pulverdiffraktometrischen Untersuchung des Eduktpulvers konnte sie feststellen, dass es sich bei einem Teil davon um eine komplette Mischbesetzung der Alkalimetallpositionen einer binären Phase  $\text{Al}_4\text{Si}_4$  durch Kalium und Rubidium handelt. Diese Annahme wurde nun mit Einkristalldaten untermauert.

Im sehr ammoniakreichen Solvat  $\text{Ba}_2\text{Cl}_2\text{Ge}_4 \cdot 18\text{NH}_3$  konnte das seltene  $\text{Ge}_4^{2-}$ -Anion beobachtet werden. Es besitzt eine verzerrt tetraedrische Gestalt und befindet sich in einer reichhaltigen Koordination aus Ion-Dipol-Wechselwirkungen mit den Solvensmolekülen. Direkte Kation-Anion-Kontakte werden bemerkenswerterweise nicht eingegangen. Das „Doppelsalz“ wurde aus  $\text{Na}_4\text{Ge}_9$  und  $\text{BaCl}_2$  erhalten.

Die erfolgreiche Darstellung von  $\text{Rb}_8[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 16\text{NH}_3$  aus  $\text{K}_6\text{Rb}_6\text{Si}_{17}$  und  $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_2$  belegt zum Einen die Stabilität des Silicid-Nickel-Dimers  $[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2]^{8-}$  in flüssigem Ammoniak, nachdem dieses bereits in  $[\text{Rb}@18\text{-Krone-6}]_2[\text{K}@18\text{-Krone-6}]_2\text{Rb}_4[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 22\text{NH}_3$ <sup>[32]</sup> auftrat. Andererseits ist es erstaunlich, dass die Kristallstruktur von  $\text{Rb}_8[\{\text{Ni}(\text{CO})_2\}_2(\mu\text{-Si}_9)_2] \cdot 16\text{NH}_3$  keinerlei Moleküle des im deutlichen Überschusses zugesetzten Chelatreaagenzes 18-Krone-6 enthält. Es handelt sich dabei um das erste funktionalisierte *Zintl*-Käfiganion der Gruppe 14 oder 15, das vollständig ohne chelatisierte Kationen auskommt. Es bestätigt erneut, dass solche Silicidcluster als homoatomare Bausteine dieses Elements in chemischen Reaktionen eingesetzt werden können.

Es sei noch  $\text{Na}[\text{Li}(\text{NH}_3)_4]_3\text{Sn}_4$  erwähnt, das durch direkte Reduktion bzw. durch Umlagerung von Substituenten eines Stannans synthetisiert wurde und ein gemischtkationiges Solvat eines  $\text{Sn}_4^{4-}$ -Käfigs darstellt.

Abschließend bleibt eine als Nebenprodukt zu bezeichnende Verbindung zu nennen.  $[\text{K}@18\text{-Krone-6}(\text{NH}_3)_2]_2\text{Te}_3 \cdot 2\text{NH}_3$ , kristallisierte beim Einsatz von  $\text{Ph}_2\text{SnCl}_2$ ,  $\text{K}_6\text{Sn}_2\text{Te}_6$  und 18-Krone-6. Das darin auftretende Tritelluriddianion konnte damit erstmals als Ammoniakat erhalten werden.

---

## V Ausblick

Vorschläge für mögliche Anknüpfungspunkte an die in der vorliegenden Arbeit präsentierten Untersuchungen sind bereits in die einzelnen Kapitel eingeflossen. An dieser Stelle sollen die wesentlichen Ideen nochmals angeführt werden.

- $^{13}\text{C}$ -NMR-spektroskopische Untersuchungen an Acetylidern in flüssigem Ammoniak sollten Aufschluss über die tatsächlich gelösten Spezies verschaffen und Erkenntnisse hinsichtlich des postulierten Gleichgewichts  $\text{C}_2\text{H}_2\text{-C}_2\text{H-C}_2^{2-}$  bringen. Aufgrund der sehr geringen Löslichkeit von binären Alkalimetallacetyliden sollte dabei  $^{13}\text{C}$ -angereichertes Material verwendet werden. Die entsprechende Eduktsynthese muss vermutlich in  $^{13}\text{C}$ -angereichertem Koks seinen Anfang nehmen.
- Über die Reaktivität der  $\text{C}_2^{2-}$ -Hanteln in Lösung ist bisher äußerst wenig bekannt. Diesen Mischstand gilt es zu beseitigen, indem das Verhalten verschiedener binärer Alkalimetallacetylde  $\text{A}_2\text{C}_2$  (vornehmlich die besser löslichen mit  $\text{A}^1 = \text{K-Cs}$ ) gegenüber diversen Reaktanden (beispielsweise *Zintl*-Ionen der Gruppe 14 und 15) untersucht werden sollte.
- Was die organylierten Polystannide anbelangt, scheint es außerordentlich vielversprechend, den von *Casari* in jüngster Zeit etablierten, neuartigen Weg der Polystannandarstellung aufzugreifen. Nach dieser Methode werden die Polystannane direkt in flüssigem Ammoniak dargestellt, woraufhin das Lösungsmittel abgedampft wird. Anschließend könnten in bewährter Weise Alkalimetalle zur Reduktion des Polystannans sowie Chelatereagenzien zugegeben werden und erneut Ammoniak aufkondensiert werden. Neben den damit einhergehenden präparativen Erleichterungen können über diesen Weg auch arylierte Polystannane dargestellt werden, während mit der Methode der katalysierten Dehydropolymerisation ausschließlich alkylierte Polyzinnketten zugänglich waren.
- Darüber hinaus könnte die Untersuchung von Silanen – idealerweise mit dem Zugangsweg über Polysilane – ein spannendes Forschungsvorhaben darstellen und zu interessanten, neuartigen Organosiliciden führen. Inwieweit der für die Polystannide beschriebene *in situ*-Zugangsweg in flüssigem Ammoniak hierfür geeignet ist, bleibt zu untersuchen. Doch könnte auch die Dehydropolymerisation von Organosilanen ins Auge gefasst werden.
- Die Verbindungsklasse der Übergangsmetall-Tetrelide sollten sowohl für das Zinn und insbesondere für das Silicium weiter erforscht werden. Möglicherweise steht für letzteres Element die Entdeckung des ersten endohedralen Silicidclusters bevor. Die in dieser Arbeit erwähnten Ligandenaustauschreaktionen von Siliciden mit Übergangsmetallkomplexen lassen ein solches Ergebnis möglich erscheinen. Weitere, breit angelegte Untersuchungen mit hochkonzentrierten Lösungen phasenreiner Silicidedukte in unterschiedlichen Temperaturregimen und mit einer Vielzahl an Übergangsmetallkomplexen mit Metallen in niedrigen Oxidationsstufen könnten sich hierbei als zielführend erweisen.

## VI Anhang

### 1 Pulverdiffraktogramme

Die Pulverdiffraktogramme der Dialkalimetallacetylide wurden von *S. Liebig* aufgenommen.

$\text{Li}_2\text{C}_2$  und  $\text{K}_2\text{C}_2$ : Cu- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung bei zwei Stunden Messzeit.

$\text{Rb}_2\text{C}_2$  und  $\text{Cs}_2\text{C}_2$ : Mo- $\text{K}_{\alpha 1}$ -Strahlung bei einer Stunde Messzeit.

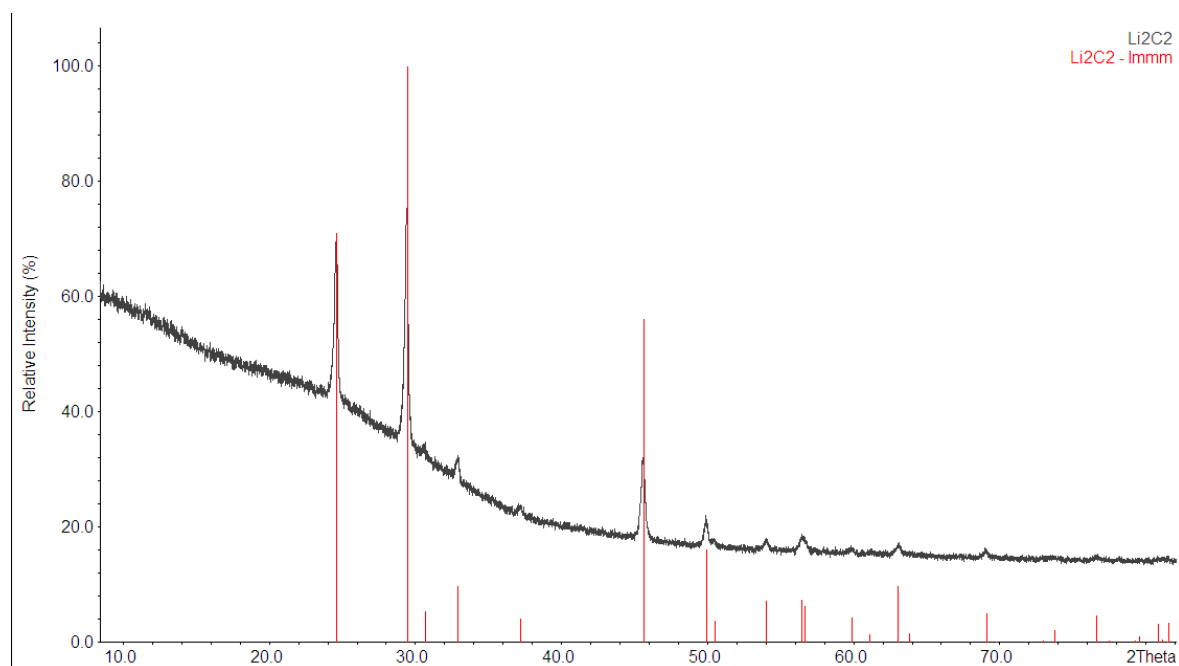


Abbildung 96: Pulverdiffraktogramm von  $\text{Li}_2\text{C}_2$ .

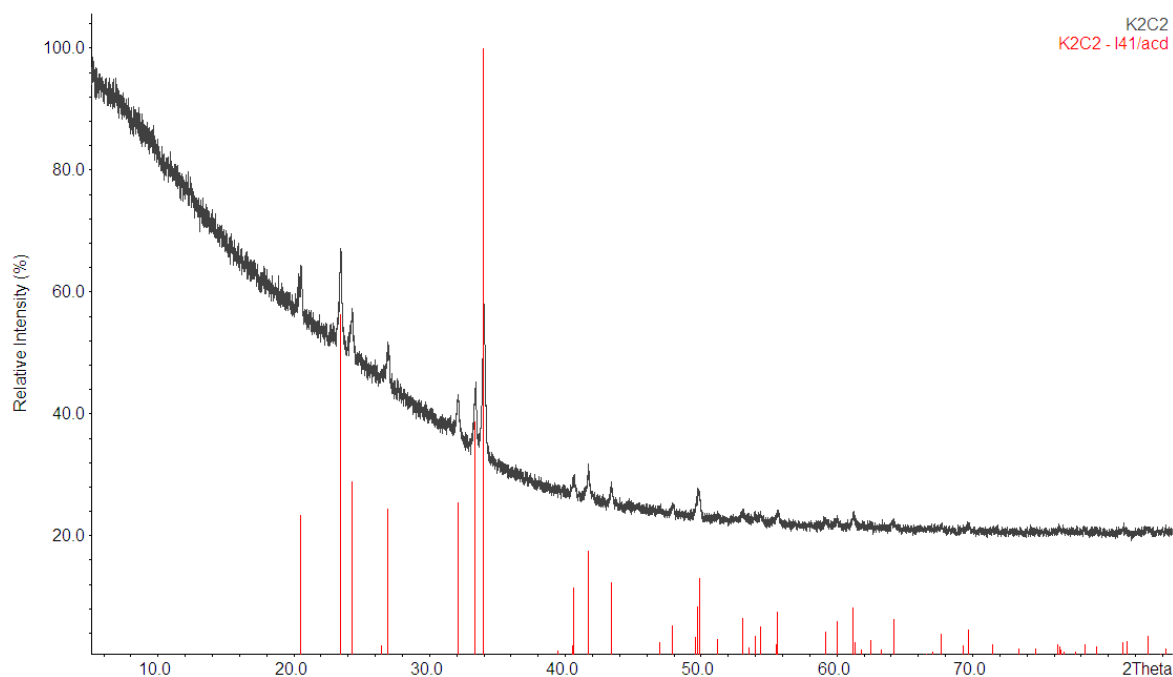


Abbildung 97: Pulverdiffraktogramm von  $\text{K}_2\text{C}_2$ .

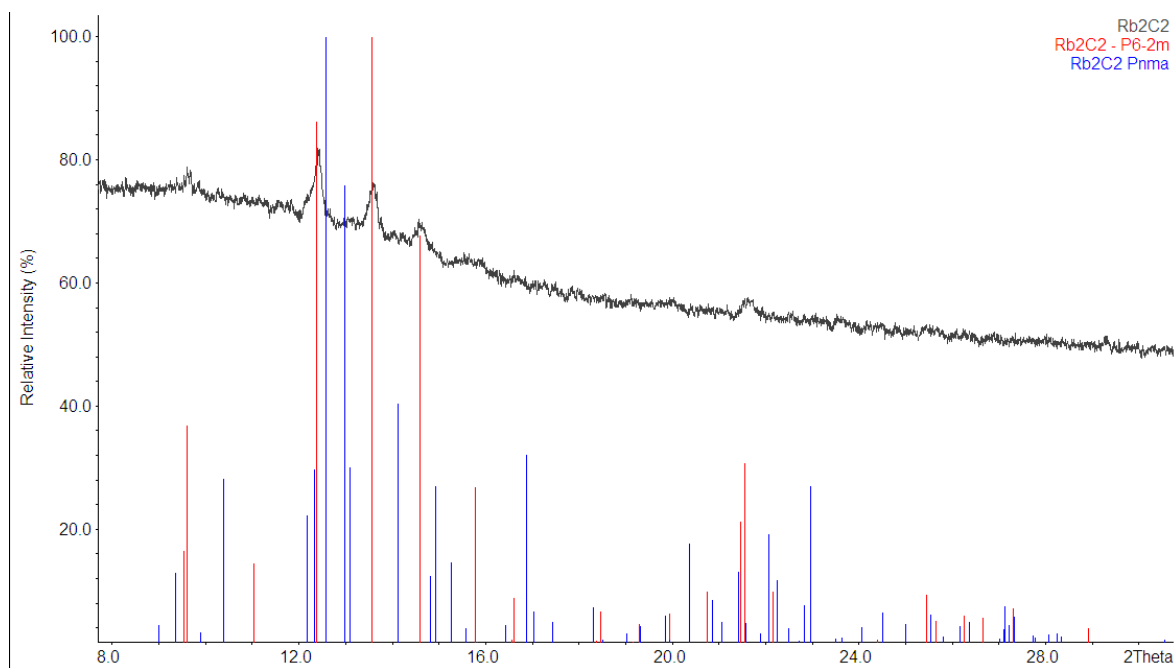


Abbildung 98: Pulverdiffraktogramm von  $\text{Rb}_2\text{C}_2$ .

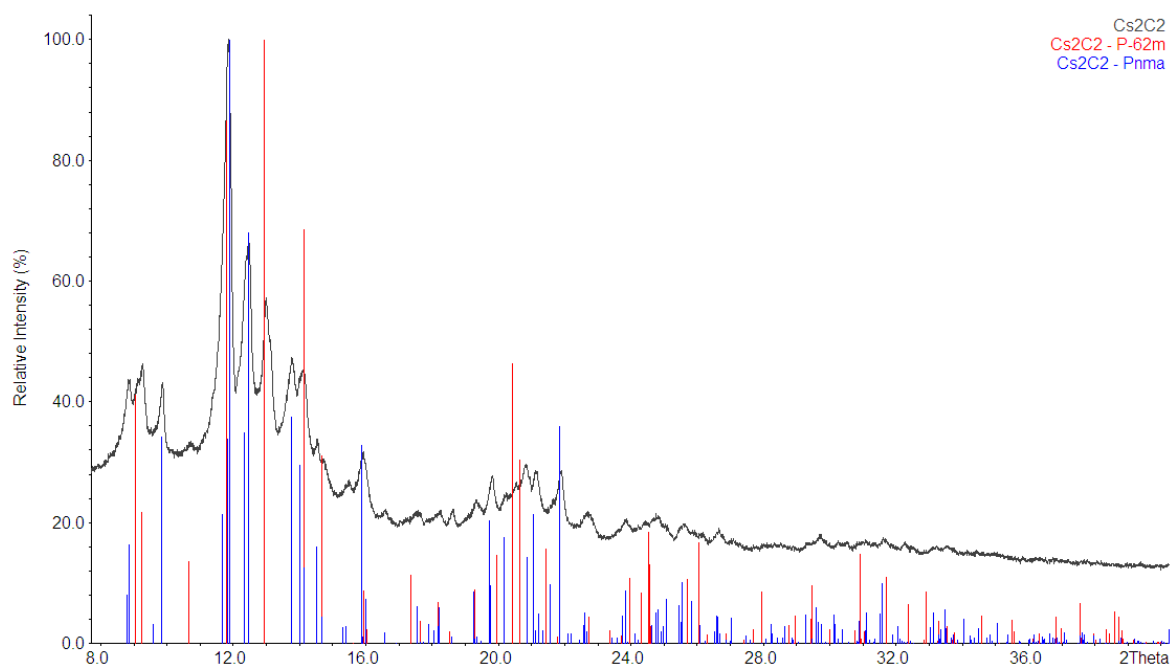


Abbildung 99: Pulverdiffraktogramm von  $\text{Cs}_2\text{C}_2$ .

## **2 Atomkoordinaten und Auslenkungsparameter**

siehe beiliegende CD



**Eidesstattliche Erklärung**

Ich erkläre hiermit an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit ohne unzulässige Hilfe Dritter und ohne Benutzung anderer als der angegebenen Hilfsmittel angefertigt habe; die aus anderen Quellen direkt oder indirekt übernommenen Daten und Konzepte sind unter Angabe des Literaturzitats gekennzeichnet.

Die Einordnung der erhaltenen Ergebnisse in die bestehende Literaturlage geschah nach bestem Wissen. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass manche Literatur nicht berücksichtigt wurde und der als aktuell dargestellte Stand an manchen Stellen womöglich während des Arbeitens an dieser Dissertation sowie der Zeit bis zur Einreichung überholt wurde.

An der inhaltlich-materiellen Herstellung der vorliegenden Arbeit waren keine dritten Personen beteiligt. Insbesondere habe ich hierfür nicht die entgeltliche Hilfe eines Promotionsberaters oder anderer Personen in Anspruch genommen. Niemand hat von mir weder unmittelbar noch mittelbar geldwerte Leistungen für Arbeiten erhalten, die im Zusammenhang mit dem Inhalt der vorgelegten Dissertation stehen.

Die Arbeit wurde bisher weder im In- noch im Ausland in gleicher oder ähnlicher Form einer anderen Prüfungsbehörde vorgelegt. Hiermit bekenne ich an Eides statt, dass ich die vorliegende Arbeit allein und nur mit den angegebenen Hilfsmitteln und / oder in Zusammenarbeit mit den angegeben Personen angefertigt habe.

---

## VII Literaturverzeichnis

- 
- [1] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 329. E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 90.
- [2] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.* **1931**, 154, 1.
- [3] S. Gärtner, N. Korber, *Polyanions of Group 14 and Group 15 Elements in Alkali and Alkaline Earth Metal Solid State Compounds and Slovate Structures*. In: Structure and Bonding, Springer Verlag, Berlin, Heidelberg **2011**.
- [4] E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem.* **1932**, B16, 195.
- [5] S. C. Sevov, *Deltahedral Zintl Ions of Tin: Synthesis, Strucutre and Reactivity*. In: Tin Chemistry: Fundamentals, Frontieres and Application. Wiley **2008**.
- [6] T. F. Fässler, *Coord. Chem. Rev.* **2001**, 215, 377; J. D. Corbett, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, 39, 670; J. D. Corbett, *Chem. Rev.* **1985**, 85, 383; J. D. Corbett, *Struct. Bonding* **1997**, 87, 157.
- [7] A. C. Joannis, *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1891**, 113, 795; A. C. Joannis, *Hebd. Seances Acad. Sci.* **1892**, 113, 587; A. C. Joannis, *Ann. Chim. Phys* **1906**, 7, 75.
- [8] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1907**, 29, 1557. C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 1216. . A. Kraus, *Trans. Am. Electrochem. Soc.* **1924**, 45, 175.
- [9] F. H. Smyth, *J. Am. Chem. Soc.* **1917**, 39, 1299.
- [10] E. Zintl, A. Harder, *Z. physik. Chem.* **1931**, 154, 47. E. Zintl, W. Dullenkopf, *Z. physik. Chem.* **1932**, B16, 183.
- [11] D. Kummer, L. Diehl, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1970**, 9, 895.
- [12] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1975**, 984; J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3313.
- [13] M. Neumeier, F. Fendt, S. Gärtner, C. Koch, T. Gärtner, N. Korber, R. M. Gschwind, *Angew. Chem.*, in Arbeit.
- [14] J. Curda, W. Carrillo-Cabrera, A. Schmeding, K. Peters, M. Somer, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 929.
- [15] F. Teixidor, M. L. Luetkens, R. W. Rudolph, *Journal of the American Chemical Society* **1983**, 105, 149.
- [16] B. W. Eichhorn, R. C. Haushalter, W. T. Pennington, *J. Am. Chem. Soc.* **1988**, 110, 8704.
- [17] D. O. Downing, P. Zavalij, B. W. Eichhorn, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2010**, 890.
- [18] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Chem. Eur. J.* **2010**, 16, 1793.
- [19] J.-Q. Wang, S. Stegmaier, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 6592.
- [20] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 2442; A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 14059.
- [21] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Chem. Eur. J.* **2004**, 10, 3727; M. W. Hull, A. Ugrinov, I. Petrov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2007**, 46, 2704; M. W. Hull, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, 46, 6695; D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6009; M. W. Hull, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 9026. M. M. Gillett-Kunnath, I. Petro, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 721.
- [22] L. Xu, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 9245; R. Hauptmann, T. F. Fassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 2266; C. Suchentrunk, J. Daniels, M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, N. Korber, *Z. Naturforsch. B* **2005**, 60, 277; L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2005**, 631, 1149; A. Ugrinov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, 124, 10990; A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 5789; A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Comptes Rendus Chimie* **2005**, 8, 1878; M. M. Gillett-Kunnath, A. G. Oliver S. C. Sevov *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 6560.
- [23] A. M. Guloy, R. Ramlau, Z. Tang, W. Schnelle, M. Baitinger, Y. Grin, *Nature*, **2006**, 443, 320.
- [24] D. R. Gardner, J. C. Fettingner, B. W. Eichhorn, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 2852.
- [25] S. Scharfe, F. Kraus, S. Stegmaier, A. Schier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, 50, 3630; T. F. Fässler, S. D. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, 43, 6242; N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 3216.
- [26] S. Scharfe, T. F. Fassler, S. Stegmaier, S. D. Hoffmann, K. Ruhland, *Chem. Eur. J.* **2008**, 14, 4479.
- [27] D. Rios, M. M. Gillett-Kunnath, J. D. Taylor, A. G. Oliver, Slavi C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 2373.
- [28] M. M. Gillett-Kunnath, J. I. Paik, S. M. Jensen, J. D. Taylor, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2011**, 50, 11695.
- [29] B. B. Zhou, M. S. Denning, D. L. Kays, J. M. Goicoechea, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2802; J. Q. Wang, S. Stegmaier, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 1998.
- [30] D. Rios, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2010**, 49, 6396.
-

- 
- [31] F. Li, A. Munoz-Castro, S. C. Sevov, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, 51, 8581.
- [32] S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Härtl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem.* **2009**, 121, 8926; S. Joseph, M. Hamberger, F. Mutzbauer, O. Hartl, M. Meier, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2009**, 48, 8770.
- [33] M. Waibel, F. Kraus, S. Scharfe, B. Wahl, T. F. Fässler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 1.
- [34] F. Kraus, Dissertation Universität Regensburg (Regensburg), **2005**.
- [35] A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**, S. 665.
- [36] T. Kottke, D. Stalke, *J. Appl. Crystallogr.* **1993**, 26, 615.
- [37] D. Stalke, *Chemical Society Reviews* **1998**, 27, 171.
- [38] Stoe & Cie GmbH, Darmstadt, X-Area, 1.35, **2006**.
- [39] X-RED, STOE & Cie GmbH Darmstadt **1998**, X-RED Data Reduction for STADI4 and IPDS; X-SHAPE, STOE & Cie GmbH Darmstadt **1998**, Numerical Absorption Correction.
- [40] A. L. Spek, PLATON - A Multipurpose Crystallographic Tool, Utrecht University, Utrecht, The Netherlands, **2003**.
- [41] Oxford Diffraction Ltd., CrysAlisPro, **2012**.
- [42] BRUKER AXS, X-PREP, 2005/2, **2005**.
- [43] G. M. Sheldrick, *Acta Crystallographica* **2008**, 64b, 112122.
- [44] V. Petricek, M. Dusek, L. Palatinus, JANA2006, Institute of Physics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Praha, [www-xray.fzu.cz/jana/jana.html](http://www-xray.fzu.cz/jana/jana.html).
- [45] K. Brandenburg, M. Berndt, Diamond - Visual Crystal Structure Information System [3.0], 3.2h, Bonn, Crystal Impact GbR, **2012**.
- [46] ShelXle: a Qt graphical user interface for SHELXL, C. B. Hübschle, G. M. Sheldrick, B. Dittrich, *J. Appl. Cryst.*, **2011**, 44, 1281.
- [47] OLEX 2, *J. Appl. Cryst.* **2009**, 42, 339.
- [48] T. Steiner, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2002**, 41, 48.
- [49] G. A. Jeffrey, *An Introduction to Hydrogen Bonding*, Oxford University Press, Oxford, **1997**.
- [50] A. Bondi, *J. Phys. Chem.* **1966**, 70, 3006.
- [51] L. Hackspill, *Helv. Chim. Acta* **1928**, 11, 1003.
- [52] M.H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1898**, 126, 302.
- [53] M.H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1898**, 127, 911.
- [54] M.H. Moissan, *C. R. Acad. Sci.* **1903**, 136, 1217.
- [55] M.H. Moissan, *Bl. Soc. Chim. Fr.* **1904**, 31, 511.
- [56] C. Winkler, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1890**, 23, 2642.
- [57] L. Maquenne, *C. R. Acad. Sci.* **1892**, 115, 558.
- [58] U. Ruschewitz, *Coordination Chem. Rev.* **2003**, 244, 115.
- [59] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1961**, 35, 1950-1960.
- [60] U. Cremer, I. Pantenburg, U. Ruschewitz, *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 7716.
- [61] U. Ruschewitz, R. Pöttgen, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1599.
- [62] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1440.
- [63] U. Ruschewitz, P. Müller, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 513.
- [64] G. Herzberg, J. W. T. Spinks, *Z. Physik* **1934**, 91, 386.
- [65] J. T. Morehead, G. De Chalmot, *J. Am. Chem. Soc.* **1896**, 18, 311.
- [66] G. Li, Q. Liu, Z. Liu, Z. C. Zhang, C. Li, W. Wu, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2010**, 49, 8480.
- [67] W. A. Barber, C. L. Sloan, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 2026.
- [68] A. C. Matignon, *C. R. Acad. Sci.* **1897**, 125, 1034.
- [69] M. Atoji, *J. Chem. Phys.* **1972**, 56, 4947.
- [70] U. Ruschewitz, W. Kockelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 1041.
- [71] M. Corbellini, L. Turner, *Chim. Ind. (Milan)*, **1960**, 42, 251.
- [72] O. F. Beumel Jr., R. F. Harris, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 2775.
- [73] J. Mortier, M. Vaultier, F. Carreaux, J.-M. Douin, *J. Org. Chem.* **1998**, 63, 3515.
- [74] U. Cremer, W. Kockelmann, M. Bertmer, U. Ruschewitz, *Solid State Sci.* **2002**, 4, 247.
- [75] W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3492.
- [76] J. Offermanns, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, 626, 649.
- [77] U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 1231.
- [78] S. Hemmersbach, B. Zibrowius, W. Kockelmann, U. Ruschewitz, *Chem. Eur. J.* **2001**, 7, 1952.
- [79] H. Billetter, T. Wallraff, U. Schwarz, R. I. Smith, U. Ruschewitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, 636, 1834-1838.
- [80] M. Hamberger, S. Liebig, U. Friedrich, U. Ruschewitz, N. Korber, *Angew. Chem. Int. Ed.*, *accepted*.
-

- 
- [81] S. Schneider, R. Frankovsky W. Schnick, *Angew. Chem.* **2012**, 124, 1909.
- [82] T. Grassl, laufende Forschung, Universität Regensburg, **2012**.
- [83] U. Cremer, U. Ruschwitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 337.
- [84] U. Cremer, S. Disch, U. Ruschwitz, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2004**, 630, 2304.
- [85] S. Joseph, Dissertation Universität Regensburg (Regensburg), **2010**.
- [86] M. Reil, Dissertation Universität Regensburg (Regensburg), **2003**.
- [87] T. Dubé, S. Gambarotta, G. P. A. Yap, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 1432.
- [88] R. Boese, D. Bläser, G. Jansen, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 2104–2106.
- [89] R. Boese, M. T. Kirchner, W. E. Billups, L. R. Norman, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42, 1961.
- [90] C. Güntner, Dissertation Universität Regensburg (Regensburg), **2012**.
- [91] O. Härtl, Dissertation Universität Regensburg (Regensburg), **2012**.
- [92] J. W. Copenhaver, M. H. Bigelow, *Acetylene Chemistry*, Reinhold Publishing Corp, New York, **1949**.
- [93] M.F. Shostakovsky, *Chem. Abstr.* **1955**, 49, 13287a.
- [94] L. N. Parshina; L. V. Sokolyanskaya, V. V. Nosyreva, T. Scotheim, N. S. Zefirov, B. A. Trofimov, *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, 35, 202.
- [95] B. A. Trofimov, *Curr. Org. Chem.* **2002**, 6, 1121.
- [96] L. J. Mathias, J. B. Canterberry, *Polymer Preprints* **1982**, 38, 171.
- [97] T. V. Raskulova, L. I. Volkova, Y. S. Danilevich, B. A. Shainyan, A. K. Khaliullin, *Russian J. Org. Chem.* **2002**, 38, 754.
- [98] M. A. Sierra, J. C. del Amo, M. J. Mancheno, M. Gómez-Gallego, *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, 123, 851.
- [99] G. Yi, J. S. Bradshaw, K. E. Krakowiak, M. Huang, M. L. Lee, *J. Heterocyclic Chem.* **1993**, 30, 1173.
- [100] Y. Kaneko, H. Dangami, Y. Nishimoto, *from Jpn. Kokai Tokkyo Koho* **1998**, JP 10204044 A 19980804; V. Macho, I. Sroková, L. Beno, M. Lucky, L. Gaman, J. Mazanec, J. Cingelova, J. Hojc, *from Slovakia* **2004**, SK 284170 B6 20041005.
- [101] P. Y. Bruice, *Organische Chemie*, 5 ed., Pearson Studium, München, **2007**, 312.
- [102] F. A. Cotton, J. N. Francis, B. A. Frenz, M. Tsutsui, *J. Am. Chem. Soc.* **1973**, 95, 2483.
- [103] T. Scheubeck, Diplomarbeit Universität Regensburg (Regensburg), **2008**.
- [104] Z. Grobelny, A. Stolarzewicz, M. Czaja, W. Demuth, A. Maercker, *J. Org. Chem.* **1999**, 64, 8990.
- [105] P. M. Cauliez, J. E. Jackson, J. L. Dye, *Tetrahedron Letters* **1991**, 32, 5039.
- [106] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *C. R. Chimie*, **2005**, 8, 1878.
- [107] R. J. Tedeschi, A. W. Casey, G. S. Clark Jr., R. W. Huckel, L. M. Kindley, J. P. Russell, *J. Org. Chem.* **1963**, 28, 1740.
- [108] R. Gleiter, D. B. Werz, *Chem. Rev.* **2010**, 110, 4447.
- [109] R. S. P. Turbervill, J. M. Goicoechea, *Chem. Comm.* **2012**, 48, 6100.
- [110] D. J. Chapman, S. C. Sevov, *Inorg. Chem.* **2008**, 47, 6009.
- [111] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3313.
- [112] N. Korber, A. Fleischmann, *J. Am. Chem. Soc., Dalton Trans.* **2001**, 383.
- [113] P. A. Edwards, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 903.
- [114] N. Scotti, U. Zachwieja, H. Jacobs, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1997**, 623, 1503.
- [115] K. Wiesler, C. Suchentrunk, N. Korber, *Helv. Chim. Acta* **2006**, 89, 1158.
- [116] K. Wiesler, N. Korber, *Z. Krist.* **2005**, 220, 188.
- [117] K. Wiesler, Dissertation Universität Regensburg (Regensburg), **2007**.
- [118] M. Hamberger, F. Mutzbauer, T. Hanauer, K. Wiesler, N. Korber, *New J. Chem.* Derzeit in Arbeit.
- [119] S. Adams, M. Dräger, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 1280.
- [120] T. Imori, T. D. Tilley, *Chem. Comm.* **1993**, 1607.
- [121] T. Imori, V. Lu, H. Cai, T. D. Tilley, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 9931.
- [122] K. Mochida, M. Hayakawa, T. Tsuchikawa, Y. Yokoyama, M. Wakasa, H. Hayashi, *Chem. Let.* **1998**, 91.
- [123] S. M. Thompson, U. Schubert, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 1959.
- [124] F. Choffat, P. Smith, W. Caseri, *J. Mat. Chem.* **2005**, 15, 1789.
- [125] F. Choffat, S. Kaiser, P. Wolfer, D. Schmid, R. Mezzenga, P. Smith, W. Caseri, *Macromolecules* **2007**, 40, 7878.
- [126] M. Trummer, W. Caseri, *Organometallics* **2010**, 29, 3862.
- [127] M. Trummer, J. Zemp, C. Sax, P. Smith, W. Caseri, *J. Organomet. Chem.* **2011**, 696, 3041.
- [128] T. Harada, *Sci. Pap. Inst. Phys. Chem. Res.* **1939**, 35, 302.
- [129] R.F. Chambers, P.C. Scherer, *J. Am. Chem. Soc.* **1926**, 48, 1054.
- [130] C.A. Kraus, W.N. Greer, *J. Am. Chem. Soc.* **1925**, 47, 2568.
- [131] M. Trummer, D. Solenthaler, P. Smith, W. Caseri, *RSC Advances* **2011**, 1, 823.
- [132] M. Hamberger, Zulassungsarbeit Universität Regensburg (Regensburg), **2008**.
-

- [133] H. G. Kuivila, A. K. Sawyer, A. G. Armour, *J. Org. Chem.* **1961**, 26, 1429.
- [134] A. G. Hernán, P. N. Horton, M. B. Hursthouse, J. D. Kilburn, *J. Organomet. Chem.* **2006**, 691, 1473.
- [135] F. Choffat, Dissertation, Eidgenössische technische Hochschule Zürich, **2007**.
- [136] J. Leonard, B. Lygo, G. Proeter, *Praxis der organischen Chemie*, Bd. 1, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, **1996**, 97.
- [137] K. A. Kozeschkow, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1933**, 66, 1661.
- [138] J.-T. Zhao, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1994**, 33, 5721.
- [139] H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1973**, 396, 81.
- [140] K. Wiesler, K. Brandl, A. Fleischmann, N. Korber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2009**, 635, 508.
- [141] M. Baitinger, Yu. Grin, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 214, 457.
- [142] B. Nowitzki, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1984**, 515, 114.
- [143] C. Röhr, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1995**, 621, 757.
- [144] R. M. Braun, R. Hoppe, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1981**, 478, 7.
- [145] C. Glidewell, D. C. Liles, *Acta Cryst.* **1978**, B34, 1693.
- [146] V. Chandrasekhar, R. O. Day, R. R. Holmes, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1971.
- [147] M. M. Amini, T. Hajiashrafi, A. N. Kharat, S. W. Ng, *Acta Cryst.* **2008**, E64, 1614.
- [148] T. J. Boyle, T. M. Alam, M. A. Rodriguez, C. A. Zechmann, *Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2574.
- [149] U. Englich, K. Ruhlandt-Senge, F. Uhlig, *J. Organomet. Chem.* **2000**, 613, 139.
- [150] R. A. Kresinski, R. J. Staples, J. P. Fackler, *Acta Cryst.* **1994**, C50, 40.
- [151] J. L. Dye, *Angew. Chem.* **1979**, 91, 613.
- [152] D. L. Ward, R. H. Huang, J. L. Dye, *Acta Cryst.* **1988**, C44, 1374.
- [153] E. Uhlig, B. Hipler, P. Müller, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1978**, 442, 11.
- [154] R. A. Howie, J. L. Wardell, *Acta Crystallographica* **2001**, E57, 256.
- [155] D. Weber, S. H. Hausner, A. Eisengräber-Pabst, S. Yun, J. A. Krause-Bauer, H. Zimmer, *Inorg. Chim. Acta* **2004**, 357, 125.
- [156] F. Stabenow, W. Saak, M. Weidenbruch, *Chem. Commun.* **2003**, 2342.
- [157] P. Pfeiffer, R. Trusker, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1904**, 37, 1126.
- [158] H. Preut, H.-J. Haupt, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1972**, 388, 165.
- [159] H. Preut, F. Huber, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1976**, 419, 92.
- [160] V. Buseti, M. Mammi, A. Signor, A. Del Pra, *Inorg. Chim. Acta* **1967**, 1, 424.
- [161] H. Preut, F. Huber, *Acta Crystallographica* **1993**, C49, 1372.
- [162] Strukturdatenbank des Arbeitskreises Korber, Universität Regensburg.
- [163] M. Somer, W. Carrillo-Cabrera, E.-M. Peters, K. Peters, M. Kaupp, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1999**, 625, 37.
- [164] C. Güntner, Diplomarbeit Universität Regensburg (Regensburg), **2009**.
- [165] F. Choffat, Y. Buchmüller, C. Mensing, P. Smith, W. Caseri, *J. Inorg. Organomet. Polym.* **2009**, 19, 166.
- [166] K. Wiesler, Diplomarbeit Universität Regensburg (Regensburg), **2004**.
- [167] O. Härtl, Diplomarbeit Universität Regensburg (Regensburg), **2009**.
- [168] T. D. Tilley, *Acc. Chem. Res.* **1993**, 26, 22.
- [169] E. E. Smith, G. Du, P. E. Fanwick, M. M. Abu-Omar, *Organometallics* **2010**, 29, 6527.
- [170] E. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 90.
- [171] M. Baitinger, Yu. Grin, R. Kniep, H. G. von Schnering, *Z. Kristallogr. NCS* **1999**, 214, 453.
- [172] T. Goebel, Y. Prots, F. Haarmann, *Z. Kristallogr. NCS* **2008**, 223, 187.
- [173] J. Witte, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 327, 260.
- [174] I. F. Hewaidy, E. Busmann, W. Klemm, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1964**, 328, 283.
- [175] A. Fleischmann, Dissertation Universität Regensburg (Regensburg), **2002**.
- [176] C. Suchentrunk, Dissertation Universität Regensburg (Regensburg), **2006**.
- [177] H. G. von Schnering, M. Schwarz, J.-H. Chang, K. Peters, E.-M. Peters, R. Nesper, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220, 525.
- [178] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. C. S. Chem. Comm.* **1981**, 236.
- [179] R. W. Rudolph, W. L. Wilson, R. C. Taylor, *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, 103, 2480.
- [180] N. Wiberg, W. Hochmuth, H. Nöth, A. Appel, M. Schmidt-Amelunxen, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1996**, 35, 1333.
- [181] N. Korber, A. Fleischmann, *Dalton Trans.* **2001**, 383.
- [182] C. Hoch, M. Wendorff, C. Röhr, *J. All. Comp.* **2003**, 361, 206.
- [183] V. Queneau, E. Todorov, S. C. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **1998**, 120, 3263.
- [184] W. Carrillo-Cabrera, R. Cardoso Gil, M. Somer, Ö. Persil, H. G. von Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2003**, 629, 601.

- [185] K. Wade, *Adv. Inorg. Radiochem.* **1976**, 18; D. M. P. Mingos, *Nature* **1972**, 236; R. E. Williams, *Chem. Rev.* **1992**, 92.
- [186] L. J. Guggenberger, E. L. Muetterties, *J. Am. Chem. Soc.* **1976**, 98, 7221.
- [187] T. Goebel, F. Haarmann, *Z. Kristallogr. Suppl.* **2009**, 29, 13.
- [188] J. Campbell, G. J. Schrobilgen, *Inorg. Chem.* **1997**, 36, 4078.
- [189] C. Suchentrunk, N. Korber, *New. J. Chem.* **2006**, 30, 1737.
- [190] S.-D. Li, Q.-L. Guo, X.-F. Zhao, H.-S. Wu, Z.-H. Jin, *J. Chem. Phys.* **2002**, 117, 606.
- [191] Y. Kang, J. Lee, Y. K. Kong, S. O. Kang, J. Ko, *Chem. Comm.* **1998**, 8, 2343.
- [192] S. Shimada, M. L. N. Rao, T. Hayashi, M. Tanaka, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, 40, 213.
- [193] S. Shimada, M. L. N. Rao, N. Tanaka, *Organometallics* **1999**, 18, 291.
- [194] S. Ponou, T. F. Fassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 393.
- [195] J. Akerstedt, S. Ponou, L. Kloo, S. Lidin, *Eur. J. Inorg. Chem.*, **2011**, 3999.
- [196] R. Hauptmann, R. Hoffmann, T. F. Fassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2220
- [197] R. Hauptmann, T. F. Fassler, *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, 218, 455.
- [198] R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1489.
- [199] T. F. Fassler, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 543.
- [200] J. D. Corbett, P. A. Edwards, *J. Am. Chem. Soc.* **1977**, 99, 3313.
- [201] A. Ugrinov, S. C. Sevov, *Appl. Organomet. Chem.* **2003**, 17, 373.
- [202] R. Hauptmann, R. Hoffmann, T. F. Fassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, 627, 2220
- [203] R. Hauptmann, T. F. Fassler, *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, 218, 455.
- [204] R. Hauptmann, T. F. Fassler, *Z. Kristallogr. NCS* **2003**, 218, 458.
- [205] R. Hauptmann, T. F. Fassler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2002**, 628, 1500.
- [206] R. C. Burns, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1985**, 24, 1489.
- [207] T. F. Fassler, R. Hoffmann, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 543.
- [208] L. Yong, S. D. Hoffmann, T. F. Fassler, *Z. Kristallogr. NCS* **2005**, 220, 49.
- [209] S. C. Critchlow, J. D. Corbett, *J. Am. Chem. Soc.* **1983**, 105, 5715
- [210] S. Scharfe, Dissertation Technische Universität München (Garching), **2010**.
- [211] C. Hugot, *Ann. Chim. Phys.* **1900**, 21, 1.
- [212] C. A. Kraus, *J. Am. Chem. Soc.* **1922**, 44, 1216.
- [213] E. Zintl, J. Goubeau, W. Dullenkopf, *Z. Phys. Chem. Abt. A* **1931**, 154, 1.
- [214] S. Yanagisawa, M. Tashiro, S. Anzai, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1969**, 31, 943.
- [215] K. Brandl, Dissertation Universität Regensburg (Regensburg), **2010**.
- [216] L. A. Devereux, G. J. Schrobilgen, J. F. Sawyer, *Acta Crystallogr.* **1985**, C41, 1730.
- [217] A. Cisar, J. D. Corbett, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 632.
- [218] B. Eisenmann, H. Schäfer, *Angew. Chem.* **1978**, 90, 731.
- [219] J. L. Shreeve-Keyer, C. J. Warren, S. S. Dhingra, R. C. Haushalter, *Polyhedron* **1997**, 16, 1193-1199.
- [220] W. Klemm, *Proc. Chem. Soc.* **1958**, 329.
- B. Busmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1961**, 313, 90.
- A. F. Hollemann, E. Wiberg, Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102 ed., Walter de Gruyter, Berlin, New York, **2007**.
- [221] D. J. Merryman, J. D. Corbett, P. A. Edwards, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 428.
- [222] R. Zagler, B. Eisenmann, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1987**, 42b, 151-156.
- [223] P. Böttcher, *J. Less-Common Met.* **1980**, 70, 263-271.
- [224] G. Cordier, C. Schwidetzky, H. Schäfer, *Z. Naturforsch.* **1984**, 39b, 833-834.
- [225] F. Richter, Dissertation Universität Regensburg (Regensburg), **2000**.
- [226] H. Krebs, „Fundamentals of Inorganic Crystal Chemistry“, McGraw-Hill, London, **1968**, 137.
-